

JAN 24 1947

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

116. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 30 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 5. DEZEMBER 1940)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1940

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Zündung in Wasserstoff.

Von W. Fucks und F. Kettel.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1940.)

I. Das *Wurzelgesetz* für die relative Zündspannungssenkung $\Delta U/U$ in Abhängigkeit von der Dichte des Fremdstromes i_F ($\Delta U/U = K \cdot \sqrt{i_F}$) wird in Wasserstoff in einem Parameterbereich pL (Druck mal Schlagweite) von rund 5 bis 500 cm Torr geprüft und gut bestätigt.

II. Es wird die *Rückwirkung in Wasserstoff* studiert, und zwar *erstens* im Fall *verschwindenden Fremdstromes* ($i_F = 0$) durch Untersuchung der Funktion $\gamma(E/p)$. Die Kurve der Zündspannungen U_z in Abhängigkeit von pL und die Funktion $\alpha/p = f(E/p)$ werden erneut bestimmt. Daraus wird zusammen mit der Townsendschen Zündbedingung die γ -Funktion errechnet. Diese „gemessene“ γ -Funktion hat bei kleinen E/p -Werten ein relatives Maximum und steigt bei größeren E/p -Werten in unserem Meßbereich monoton an.

Die gemessene γ -Funktion läßt sich in ihrem ganzen Verlauf durch lichtelektrische Rückwirkung mindestens qualitativ deuten. Im Bereich des relativen Maximums (kleine E/p) ist die lichtelektrische Deutung praktisch auch quantitativ allein wesentlich. Bei den größeren E/p -Werten tritt eine positive Oberflächenionisierung nicht mehr gänzlich zurück; in der Umgebung des Durchschlagsminimums wird sie in merklichem Ausmaß mitbestimmend sein..

Die Rückwirkung wird *zweitens* studiert bei der Zündung mit *nennenswertem Fremdstrom* ($i_F > 0$).

Hier ist es von vornherein von grundsätzlichem Interesse, daß für die Zündspannungssenkung die Mitwirkung *einer* Rückwirkungsart, nämlich von metastabilen Zuständen, ausscheidet, da Wasserstoff keine Metastabilen hat.

Die Rückwirkung wird untersucht durch Messung der Druck- und Schlagweitenabhängigkeit der Konstante K im Wurzelgesetz.

Die Theorie mit positiver Oberflächenionisierung kommt in dem Bereich, in welchem die γ -Funktion mit wachsender Feldstärke absinkt, für die Deutung der Zündspannungssenkung nicht in Betracht. Das gleiche gilt für die lichtelektrische Theorie der Zündspannungssenkung, wenn und insofern sich im Bereich des Anstiegs der γ -Funktion der Verlauf durch wachsendes ε/α (ε der Anregungskoeffizient) erklären sollte. In den übrigen Bereichen sind die genannten Theorien grundsätzlich zunächst zuständig.

Wir prüfen ihre tatsächliche Gültigkeit durch Untersuchung des Ähnlichkeitsverhaltens jeder möglichen Theorie der Zündspannungssenkung an Hand zweier gleichzeitig geltenden Forderungen:

- a) es soll das Wurzelgesetz gelten,
- b) es sollen die Ähnlichkeitsgesetze gelten.

Es folgt eine Forderung für die Druck- und Schlagweitenabhängigkeit der Absenkungskonstanten K :

$$\begin{aligned} Kp &= \varphi(pL) \\ \text{oder gleichbedeutend} \quad K/L &= f(pL). \end{aligned}$$

Das Experiment zeigt, daß diese Forderung nicht erfüllt ist. Alle durch gleichzeitige Gültigkeit von a) und b) gekennzeichneten Theorien können somit nicht den wesentlichen Teil des Effektes erklären.

Damit ergibt sich, da jede brauchbare Theorie das Wurzelgesetz liefern muß, daß in Abänderung von b) außer Ähnlichkeitstreuen Prozessen mindestens ein nichtähnlichkeitstreuer Prozeß wesentlich mit ins Spiel treten muß. Da Metastabile ausscheiden und die Lebensdauer der übrigen angeregten Zustände an sich zu kurz ist, um Stufenprozesse in ausreichendem Maß zu begründen, wird der eingefangenen Resonanzstrahlung des Eigenlichtes des dunklen Vorstromes eine wesentliche Rolle zugeschrieben.

1. Übersicht und Ziel. Bereits in früheren Arbeiten wurde über Zündspannungsmessungen an Molekulgasen berichtet. Es handelte sich dabei um Messungen in Luft von Atmosphärendruck¹⁾ und mit Stickstoff in abgezogenen Röhren²⁾. Diese Versuche hatten die Prüfung des theoretisch von Rogowski und Fucks hergeleiteten³⁾ Wurzelgesetzes $\Delta U/U = K \sqrt{i_F}$ für die relative Zündspannungssenkung $\Delta U/U$ abhängig von der Fremdstromdichte i_F zum Ziel und darüber hinaus eine erste, allerdings zunächst nur auf wenige Meßpunkte beschränkte Festlegung der Konstante K des Gesetzes. Die Messungen bestätigen das Wurzelgesetz sehr gut.

Auch der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit einer Prüfung des Wurzelgesetzes, und zwar in Wasserstoff. Die Versuche wurden durchgeführt bei drei verschiedenen Drucken und zahlreichen Schlagweiten, und sie liefern zunächst neues, umfangreiches Beweismaterial für die Gültigkeit des Wurzelgesetzes.

Die Tatsache des Auftretens einer Zündspannungssenkung in Wasserstoff läßt unabhängig von der Frage nach der Art der Gesetzmäßigkeit der Absenkung sofort schon einen Schluß von einem gewissen grundsätzlichen Interesse ziehen. Es ist bekannt, daß die Deutung der Zündung und der Zündspannungssenkung gelingt durch die Annahme eines Zusammenspiels von mindestens zwei Ursachen für die Bildung von Ladungsträgern⁴⁾. Als erste Ionisierung wird allgemein die Stoßionisation durch Elektronen im Gas angenommen (α -Ionisierung), als zweite Ionisierung (Rückwirkung) ist eine Reihe von Elementarprozessen in Betracht gezogen worden: Der Ionenstoß im Gas (β -Ionisierung), der Stoß positiver Ionen auf die Kathode (γ -Ionisierung), der lichtelektrische Effekt im Gasvolumen oder an der Kathode (ε_V - oder ε_K -Ionisierung), Stufenionisierung, Stöße zweiter Art,

¹⁾ W. Fucks u. H. Bongartz, ZS. f. techn. Phys. **20**, 205, 1939. —

²⁾ W. Fucks u. G. Schumacher, ZS. f. Phys. **112**, 605, 1939; Naturwissensch. **28**, 110, 1940. — ³⁾ W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934; W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 362, 1935. — ⁴⁾ J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie, Bd. I. Leipzig 1920; W. O. Schumann, Durchbruchfeldstärke von Gasen. Berlin 1927; R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. Leipzig 1927; A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen. Berlin 1932.

insbesondere Ionisierung über metastabile Atome, entweder bei deren Zusammenstoß untereinander im Gasvolumen oder bei ihrem Auftreffen auf die Kathode und andere mehr. Es ist nun wenigstens zeitweise mit ausschließlicher oder vorwiegender Wirksamkeit der Rückwirkung durch Metastabile beim Zustandekommen der Zündspannungssenkung gerechnet worden. Da der Wasserstoff unter den für uns in Betracht kommenden Verhältnissen keine metastabilen Zustände hat ¹⁾, so ist durch die Absenkung in diesem Gas der Nachweis gebracht, daß hier ein Fall vorliegt, in dem die Absenkung sicher anders zustande kommen muß als durch metastabile Atome.

Die weiter folgenden Abschnitte der Arbeit befassen sich mit der Frage, welche der verschiedenen Rückwirkungsarten bei Wasserstoff zur Deutung der Zündung herangezogen werden muß. Es werden dabei insbesondere die mathematisch durchgeführten Theorien mit Rückwirkung durch positive Oberflächenionisierung ²⁾ und durch den lichtelektrischen Effekt ³⁾ im Vergleich mit dem Experiment diskutiert. Die Frage nach der Rückwirkung wird untersucht erstens im Zusammenhang mit der „unbestrahlten“ Zündung, und zweitens im Zusammenhang mit der Zündspannungssenkung. Das läuft hinaus auf eine Prüfung zunächst der Funktion γ in der Townsendschen Zündbedingung $\gamma (e^{\alpha L} - 1) = 1$ und sodann auf die Bestimmung der Konstante K im Wurzelgesetz $\Delta U/U = K \sqrt{i_F}$ in ihrer Abhängigkeit von Druck p und Schlagweite L .

Für die Funktion $\gamma (E/p)$ ergibt sich dabei, daß sie erst nach Durchlaufung eines relativen Maximums, das bei kleineren (E/p) -Werten liegt, monoton ansteigt. Die restlose Deutung des Gesamtverlaufs von γ gelingt nicht mit Oberflächenionisierung, wohl aber mindestens qualitativ mit den Annahmen der lichttheoretischen Theorie.

Die Absenkungskonstante K erweist sich als stark abhängig von der Schlagweite und nur schwach abhängig vom Druck.

¹⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/1, S. 452–460; ferner F. Ehrenkranz, Phys. Rev. **55**, 219, 1939; W. E. Bowls, ebenda **53**, 293, 1938. — ²⁾ J. S. Townsend, a. a. O., S. 291 ff.; W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931; **26**, 643, 1932; W. Rogowski, ZS. f. Phys. **82**, 473, 1933; **100**, 1, 1936; W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **27**, 743, 1933; W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934; W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **29**, 362, 1935; W. Fucks, ZS. f. Phys. **98**, 666, 1936; W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **102**, 183, 1936. — ³⁾ J. S. Townsend, Phil. Mag. **6**, 598, 1923; L. B. Loeb, Rev. Modern Phys. **8**, 267, 1936; E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. Phys. **103**, 315, 1936; H. Raether, ebenda **107**, 91, 1937; **110**, 611, 1938; H. Costa u. H. Raether, Naturwissensch. **26**, 593, 1938; R. Schade, ZS. f. Phys. **111**, 437, 1939; W. Rogowski, ebenda **114**, 1, 1939.

Zur Deutung der Versuchsergebnisse wird zunächst untersucht, wie die Absenkungskonstante nach der Theorie mit dem Produkt pL (Druck mal Schlagweite) zusammenhängt. Diese Frage ist bisher nicht studiert worden. Das Resultat und der Vergleich mit den Messungen erweisen sich für unsere Schlüsse als wesentlich. Es ergibt sich, daß der Quotient aus Absenkungskonstante und Schlagweite lediglich von dem Produkt aus Druck und Schlagweite abhängig sein sollte (und eine entsprechende Gleichung für $K \cdot p$). Es sollten demnach die ganzen Absenkungsverhältnisse für ein bestimmtes Gas für alle Drucke und Schlagweiten durch eine einzige Kurve festgelegt werden können, wie das mit der „unbestrahlten“ Zündspannung nach dem Paschenschen Gesetz in wohlbestätigter Weise der Fall ist. Es sind daher experimentell aufgenommene Kurven $K/L = f(pL)$ aufgezeichnet worden. Diesen Kurven werden die theoretischen Funktionen (K/L) gegenübergestellt. Das Experiment zeigt, daß die Forderung der Theorie nicht erfüllt ist (auch nicht angenähert). Die Theorie wird also noch grundsätzlich abgeändert werden müssen. Unsere Ergebnisse engen die theoretischen Möglichkeiten stark ein. Wir kommen zu der Auffassung, daß für die Theorie der Zündung auch solche Elementarprozesse von Bedeutung sein müssen, die mit Bezug auf die Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze¹⁾ unzulässig sind. Man wird dabei zum mindesten bei Wasserstoff, wahrscheinlich aber auch bei anderen Gasen mit der Möglichkeit zu rechnen haben, daß der eingefangenen Resonanzstrahlung²⁾ des Eigenlichts der Entladung bei der Zündung noch eine besondere Rolle zufällt.

2. *Entladungsrohr und Meßmethode.* Es wurden für die Messung ähnliche Entladungsrohre benutzt, wie sie schon früher beschrieben worden sind³⁾. Die Strahlung tritt durch ein Quarzfenster, das an ein Übergangsrohr von Quarz auf Glas aufgeschmolzen ist, in die Röhre ein und fällt dann durch die durchlöchernte Anode auf die Kathode. Der Elektrodenabstand konnte bei den hier benutzten Rohren auf einfache Weise verändert werden. Statt des langen Haltestiftes der Kathode (vgl. die Aufnahme der Fig. 2, a. a. O.) ist in die Röhre ein fast gleich langes dünnes Röhrechen eingeschmolzen. Die Kathode ist an einem langen Stift befestigt,

¹⁾ R. Holm, Phys. ZS. **15**, 289, 1914; **17**, 402, 1916; **25**, 497, 1924; Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns **3**, 159, 1923; W. Dällenbach, Phys. ZS. **26**, 483, 1925; M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns **XI**, **2**, 36, 1932; K. Seeliger, Gasentladungen, S. 88ff. u. S. 131ff. Leipzig 1927; A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen **2**. Berlin 1934. — ²⁾ Vgl. Handb. d. Phys. **24**, 1, 1933; **23**, 1, 1933; **21**, 1929; A. v. Engel u. M. Steenbeck, a. a. O. **1**; R. Seeliger, Angewandte Atomphysik, S. 81. Berlin 1938. —

³⁾ W. Fucks u. G. Schumacher, ZS. f. Phys. **112**, 605, 1939.

der in dem Röhrchen fast im Paßsitz gleitet. Eine neue Schwierigkeit ergibt sich dann zunächst für die Bestimmung der Schlagweite L . Man muß L sehr genau kennen zur Festlegung der Durchschlagkurve (Zündspannung als Funktion des Produktes aus Druck und Schlagweite) und zur Berechnung der Feldstärke. Auf dem Haltestift der Kathode wurden daher zur Abstandsmessung in millimetrischem Abstände Rillen eingedreht und die ganze Anordnung bei der Messung von außen photographiert, und zwar bei Berührung von Kathode und Anode ($L = 0$) und bei dem für die Messung eingestellten Abstände L . Man liest mit photographischer Vergrößerung und Komparator auf etwa $\frac{5}{100}$ mm genau ab.

Für die Spannungsmessung stand ein elektrostatischer Spannungsmesser von Starke-Schröder zur Verfügung, der mit einer besonderen, sehr großen Skala ausgeführt war. Von Zeit zu Zeit wurde die Eichung des Absolutwertes der Spannung durch Vergleich mit einem PTR-Instrument wiederholt. Die Genauigkeit der Spannungsmessung beträgt etwa $10/100$.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Druckmessung. Man braucht beim Ausheizen und Füllen der Röhre zwischen dem Manometer und der Röhre Kühlfallen. Man mißt damit bei sonst unveränderten Verhältnissen Druckunterschiede je nach der Größe des Teilvolumens der Apparatur, das sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befindet. Im vorliegenden Fall ist dadurch eine Unsicherheit in der Druckmessung bedingt, die, wie Versuche zeigten, etwa $1\frac{1}{2}\%$ beträgt.

Die Röhren und das Zuführungsrohr wurden vor der Füllung bei 490°C ausgeheizt und die Metallteile mehrmals mit Hochfrequenz auf helle Rotglut erhitzt. Der Wasserstoff wurde nach einem bekannten Verfahren¹⁾ dargestellt und gereinigt. Zum Schluß wird dabei das Gas durch geheizte Palladiumröhrchen der Röhre zugeführt. Die letzte Quecksilberoberfläche der Pumpapparatur ist durch drei, der letzte Fettschliff durch zwei Kühlfallen mit flüssiger Luft von der Röhre getrennt. Die Einstromungsgeschwindigkeit ist bei Verwendung von Palladiumröhrchen sehr klein, so daß die Kühlfallen sehr gut zur Wirkung kommen. Vor dem Füllen wurde die ganze Apparatur zweimal mit Wasserstoff gut durchspült.

Die Röhren zeigten eine ausgezeichnete Konstanz. Die Zündspannungen reproduzierten sich auch nach längerer Zeit bei unverändertem Abstand

¹⁾ O. Neubert, Ann. d. Phys. **42**, 1454, 1913; O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **41**, 1, 1927; F. Paneth u. K. Peters, ZS. f. phys. Chem. **134**, 360, 1928; Bodenstein und Unger, ebenda (B) **11**, 256, 1931; J. H. de Boer und C. J. Dippel, ebenda (B) **25**, 399, 1934; A. Klemenc, Reindarstellung von Gasen. Leipzig 1938.

der Elektroden auf etwa 10^{-3} genau und auch nach Abstandsänderungen so genau, wie diese gemessen werden konnten.

Von F. Ehrenkranz¹⁾ wurden bei ähnlichen Untersuchungen spektrographisch Fremdgase festgestellt und ein Verfahren von Hale empfohlen,

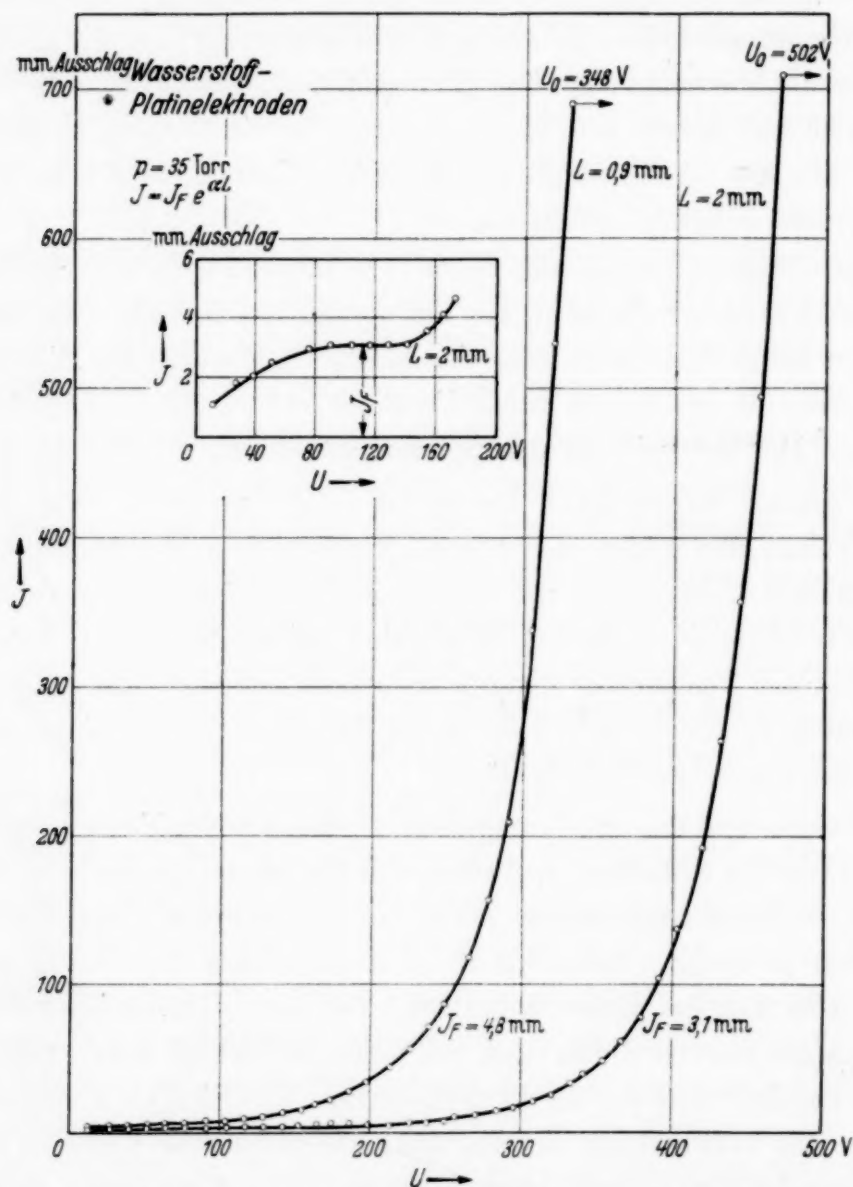


Fig. 1. Die Kurve des dunklen Vorstroms. Bestimmung des Fremdstroms. Der Kurvenverlauf für $J > J_F$ dient zur Bestimmung der α -Funktion (vgl. Abschnitt 4).

wobei mit oft erneuerten Füllungen gearbeitet wurde. Es scheint also auch bei aller Vorsicht bei der Herstellung der Röhren notwendig, darauf zu achten, ob sich dem Füllgas Fremdgase durch Befreiung aus den Oberflächen beimischen. Andererseits sind Zündspannung und Zündspannungs-

¹⁾ F. Ehrenkranz, Phys. Rev. **55**, 219, 1939.

senkung selbst gegen Oberflächenänderungen und Änderungen der Gaszusammensetzung überaus empfindlich. Eine sehr gute Konstanz dieser Größen bietet also eine gewisse Gewähr für einwandfreie Verhältnisse¹⁾.

Zur Bestimmung des Fremdstromes wird der dunkle Vorstrom galvanometrisch gemessen und der Sättigungswert bestimmt (Fig. 1).

Bei der Messung der Zündspannung müssen Überhöhungen, die durch Zündverzögerungen eintreten können, vermieden werden. Das ist hier erreicht durch Verwendung eines Flüssigkeitswiderstandes zur Feinregulierung

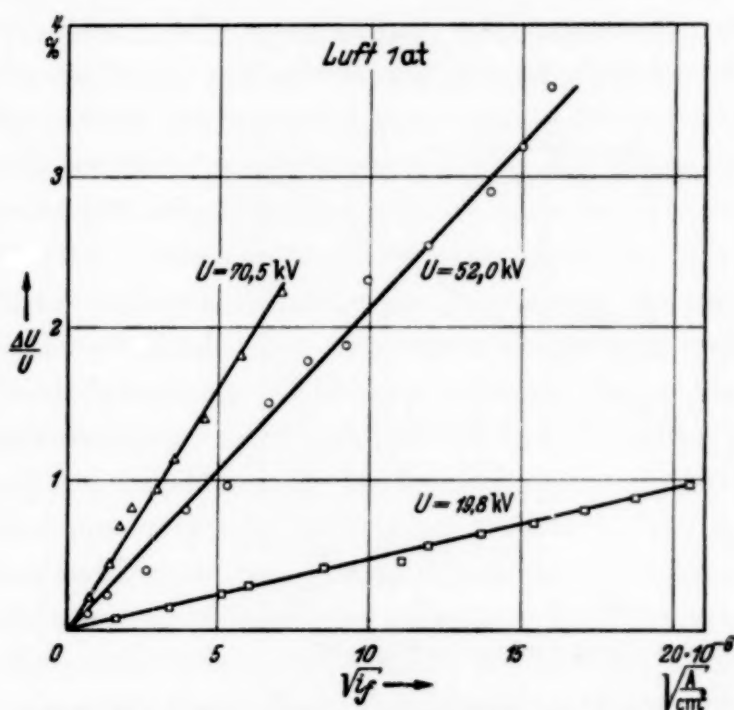


Fig. 2. Zündspannungssenkung in Luft von Atmosphärendruck.

der Spannung und sehr langsame Spannungssteigerung. Zündverzögerungen würden sich durch Streuung der Meßpunkte oder bei der Zündspannungssenkung durch mangelhaften Nulldurchgang bemerkbar machen. Wird beispielsweise statt des richtigen, zu $i_F = 0$ zugehörigen Wertes U_0 dauernd um ε zu hoch gemessen ($U'_0 = U_0 + \varepsilon$), so ergibt sich für die damit berechnete Absenkung $\frac{\Delta U'_0}{U'_0} = K' \sqrt{i_F} + \left(\frac{\varepsilon}{U_0}\right)$, also mit $i_F = 0$ die Absenkung nicht zu Null.

Die ersten Messungen von Absenkungskonstanten in Molekülgasen wurden in Luft von Atmosphärendruck von Fucks und Bongartz, und in abgezogenen Röhren mit Stickstoff von Fucks und Schumacher durch-

¹⁾ Die spektrographische Prüfung unserer Röhren ist in Angriff genommen.

geführt¹⁾. Diese Messungen boten zunächst beträchtliche Schwierigkeiten. In Luft mit Atmosphärendruck konnte schließlich durch besonders hochgetriebene Isolation der Fremdstrom gut meßbar gemacht und durch wirksame Schirmung des Entladungsbereichs eine gute Reproduzierbarkeit der Zündspannungen erzielt werden (Fig. 2). In den abgezogenen Röhren mit Stickstofffüllung waren mit anfangs verwendeten Silberelektroden reproduzierbare Werte weder der Zündspannung noch der Zündspannungssenkung zu erhalten. Die chemischen Veränderungen der Elektrodenoberflächen in der Entladung waren so beträchtlich, daß sie leicht sichtbar gemacht werden konnten. Die Kathodenoberfläche zeigte nach einer größeren Zahl von Entladungen das Muster der durchlöcherten Anode,

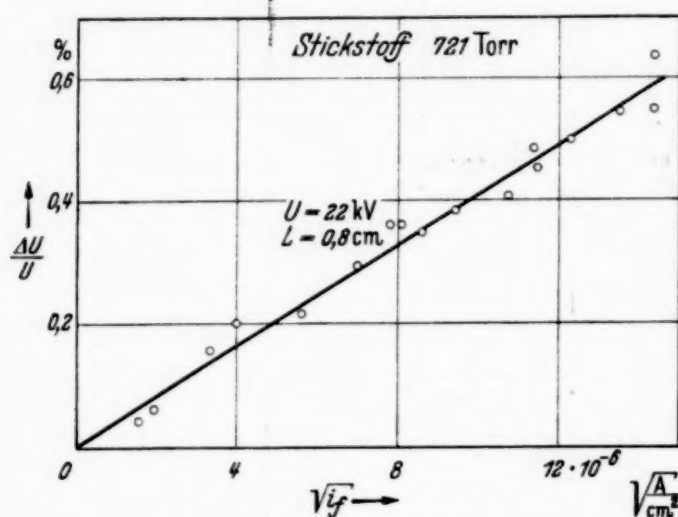


Fig. 3. Zündspannungssenkung in Stickstoff.

durch die die Bestrahlung durchtritt. Zu guten Ergebnissen kommt man mit Nickelelektroden. Durchaus zufriedenstellende Messungen ergaben sich schließlich mit Platin. Die Zündspannungen blieben auf $\pm 10/100$ konstant und die Kurven der Zündspannungssenkung reproduzierten sich bei ein und derselben Röhre mit unveränderter Genauigkeit noch nach längerer Zeit. Die Messungen an Stickstoff boten noch eine besondere Schwierigkeit, weil man mit Stickstoff und Platinelektroden nur sehr geringe Photoströme erhält. Infolgedessen waren auch die maximal erzielbaren Absenkungseffekte klein. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß der Effekt trotzdem gut gemessen werden konnte (vgl. Fig. 3).

Es ist bekannt, daß man in Wasserstoff unter sonst gleichen Verhältnissen hohe Photoströme erhält²⁾. Diese Erniedrigung der Austrittsarbeit, insbesondere von Platin durch Wasserstoff, war einer der Gründe für die Wahl von Platin für unsere Versuche. Vom Zustand der Platinoberfläche

¹⁾ W. Fucks u. H. Bongartz, ZS. f. techn. Phys. **20**, 205, 1939; W. Fucks u. G. Schumacher, ZS. f. Phys. **112**, 605, 1939. — ²⁾ P. Lenard, Handb. d. Experimentalphys. XXIII/2, S. 1105; J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Leipzig 1937 (vgl. auch die dort zitierten Arbeiten von H. A. Wilson, H. Cassel u. E. Glückauf, R. Suhrmann, J. H. de Boer, van Velzer).

machen wir uns dabei folgendes Bild¹⁾: Im Sauerstoff der Luft bei Zimmertemperatur haben die Elektroden eine molekulare Oxydschicht polarer Atomoleküle adsorbiert. Im Innern des Metalls wird Wasserstoff in größeren Mengen gelöst sein, mindestens wenn die Elektroden sich nach dem Einbau in das Entladungsrohr längere Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre befunden haben. Das Ausheizen im Hochvakuum kommt damit wenigstens zeitweise einem Ausheizen bei Anwesenheit von Wasserstoff gleich, und wir können annehmen, daß dabei die molekulare Oxydhaut restlos beseitigt wird und daß an deren Stelle eine Adsorptionsschicht von Wasserstoffionen tritt. Bei weiterem längeren Ausheizen im Hochvakuum wird auch diese Schicht allmählich abgebaut und schließlich tritt die reine Metalloberfläche zutage. Wir nehmen an, daß bei unseren Elektroden der Abbau der Oxydschicht völlig zu Ende gebracht ist, daß sich die Wasserstoffionenschicht dabei zunächst voll ausgebildet hat und daß auch ihr Abbau vielleicht schon begonnen hat, aber sicher noch nicht weit gediehen ist. Wir haben also bei unseren Versuchen mit Platinelektroden zu rechnen, die mit einer Wasserstoffionenschicht bedeckt sind. Für diese Auffassung spricht das lichtelektrische Verhalten der Elektroden. Oxydbedeckte Platinoberflächen haben sehr hohe Austrittsarbeiten mit Grenzwellenlängen bis zu 1460 Å herunter. Wir schicken das Licht des Hg-Bogens durch geschmolzenen Quarz, bei dem eine starke Absorption unterhalb 2100 Å einsetzt. Es könnte also eine oxydbedeckte Platinkathode keinen nennenswerten Photostrom liefern. Auch das reine Metall könnte bei einer Grenzwellenlänge von 2290 Å bei unseren Versuchsbedingungen wenigstens keinen sehr hohen Photostrom hergeben. Aus der starken Emission unserer Kathode bei Bestrahlung mit quarzgefiltertem Hg-Licht können wir also auf den angegebenen Oberflächenzustand unserer Kathode schließen.

Die ausgezeichnete Konstanz der Röhre zeigt, daß in dem Parameterbereich unserer Messungen und für unsere Fragen mit diesen Elektroden wohldefinierte Verhältnisse gegeben sind. An sich wäre es vielleicht denkbar, daß beispielsweise im Zusammenhang mit dem Strom der positiven Ionen an die Kathode eine Anreicherung der Ionenschicht stattfinden könnte. Die Konstanz der Zündspannung auf 10/100 von der ersten Zündung an beweist aber, daß bei ein und derselben Füllung der Röhre eine derartige und auch irgendwelche anderen langsamen Veränderungen in der Röhre nicht auftreten.

Es bleibt noch die Frage nach der Druckabhängigkeit der Wasserstoffionenschicht. Die Verhältnisse bei den verschiedenen Drucken also auch

¹⁾ Vgl. J. H. de Boer, a. a. O.

verschiedenen Füllungen der Röhre verknüpfen sich durch das Paschensche Gesetz. In der Theorie finden die Eigenschaften der Kathode in der γ -Funktion ihren Niederschlag, und die Wirkung der Ionenschicht drückt sich bei lichtelektrischer Deutung der γ -Funktion in dem lichtelektrischen Ausbeutekoeffizienten η aus (vgl. Abschnitt 5). Nach unserer Messung gilt nun das Paschensche Gesetz, womit nach Gl. (9) im 5. Abschnitt η entweder vom Produkt pL (p Druck; L Schlagweite) abhängen oder aber konstant sein muß. Eine Abhängigkeit der adsorbierten Schicht vom Druck allein wäre physikalisch verständlich, nicht aber die Abhängigkeit von der Gasmenge zwischen den Elektroden. Somit folgt aus dem Paschenschen Gesetz die Unabhängigkeit jedenfalls der Ausbeute η vom Druck.

Es bleibt weiter noch die Frage, ob eine schnelle praktische trägheitslose Veränderung von η mit irgendwelchen Entladungsparametern möglich ist. Es kämen hierfür Strom und Feldstärke und der Unterschied von η bei Zündung mit und ohne Bestrahlung in Betracht. Daß die geringe Feldänderung bei der Zündspannungssenkung die Oberflächenschicht an der Kathode merklich beeinflussen könnte, ist insbesondere auch unter Berücksichtigung der Richtung des Feldes nicht zu befürchten. (η kann aus anderen Gründen feldabhängig sein (vgl. Abschnitt 5). Eine dem Strom ohne nennenswerte Trägheit folgende Änderung von η durch Veränderung der Schicht ist bei dem größenordnungsmäßig starken Unterschied zwischen der Zahl der Ionen je cm^2 der Schicht und der je sec durch den Strom herangebrachten Ionenzahl nicht zu befürchten.

Andere Abhängigkeiten sind für uns von geringerer Bedeutung. Eine infolge der besonderen Verhältnisse bei Platin in Wasserstoff möglicherweise noch bestehende Unsicherheit ist am einfachsten durch Vergleichsversuche mit anderen Elektrodenmaterialien auszuräumen. Wir haben daher einen Versuch mit Nickelelektroden gemacht, bei dem sich für die Absenkungskonstante K im Wurzelgesetz Kurven ergeben, die sich in der Auftragsweise von Fig. 13 gut in die Reihe der mit Platin aufgenommenen Kurven einordnen. Die Beziehung zwischen lichtelektrischer Rückwirkung und dem Material und der Oberflächenbeschaffenheit bleibt natürlich auch weiterhin an und für sich sowie auch im Zusammenhang mit der Sicherung unserer Schlußfolgerungen im 10. Abschnitt eine Frage von Interesse und es sind daher noch weitere Versuche mit Nickel- und auch solche mit Wolframkathoden in Angriff genommen.

Mit den höheren Fremdströmen liegen auch die Senkungseffekte, die man mit Wasserstoff erhält, wesentlich höher als die bei Stickstoff mit gleicher Bestrahlung beobachteten.

3. *Zündspannungssenkung in Wasserstoff.* Seit die Begünstigung der Zündung durch Bestrahlung bekannt ist, wurde die Frage nach ihrer Natur und ihren Gesetzmäßigkeiten in zahlreichen Arbeiten behandelt. Aber erst nachdem die theoretische Behandlung zur Aufstellung einfacher Gesetze geführt hatte, war dem Experiment eine klare Aufgabe gestellt, bei den Versuchen konnten von vornherein die theoretisch verknüpften Größen berücksichtigt werden und es wurden die Meßresultate daher seitdem im einzelnen auch quantitativ deutbar. Von wesentlicher Bedeutung war

für die Entwicklung der Theorie die Erkenntnis der zu verknüpfenden Variablen. Sowohl die Absenkung ΔU der Zündspannung U wie auch die Zündstromdichte i_Z müssen mit der Fremdstromdichte i_F verknüpft werden, wobei unter Fremdstrom J_F der Sättigungswert des Townsendschen dunklen Vorstromes verstanden ist (Fig. 1). Die Größe i_F kommt auch in der Ableitung der Zündbedingung bei Townsend

„katalysatorisch“ vor: im Endresultat erscheint sie nicht mehr. Damit ergeben sich als Gesetze für die Zündstromdichte i_Z , die relative Zündspannungssenkung $\Delta U/U$ und die Anfangskennlinie der Entladung nach Rogowski und Fucks:

$$i_Z = C \sqrt{i_F}; \quad \frac{\Delta U}{U} = K \sqrt{i_F}; \quad U = U_0 (1 - K i). \quad (1) \quad (2) \quad (3)$$

Wir beschäftigen uns hier mit der zweiten dieser drei Gesetzmäßigkeiten und prüfen zunächst den Gang der Senkung mit der Wurzel. Fig. 4 und 5 geben als Beispiel für unsere Messungen in Wasserstoff Kurven der Zündspannungssenkung, die bei Drucken von 451 und 115 Torr aufgenommen worden sind. Mit einwandfreiem Nulldurchgang liegen die Meßpunkte bemerkenswert gut auf Geraden, die dem Verlauf mit der Wurzel entsprechen. Die Genauigkeit der Messung ergibt sich daraus, daß die Meß-

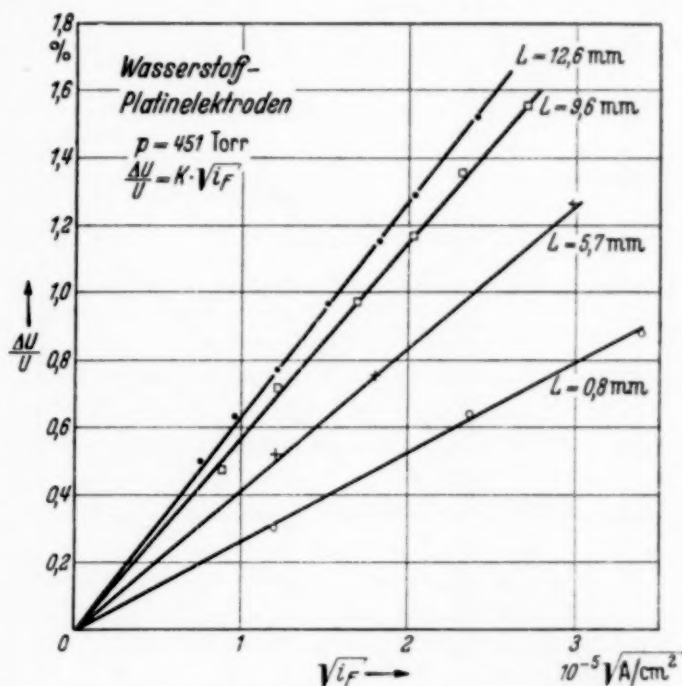


Fig. 4. Zündspannungssenkung und Wurzelgesetz bei Zündung in Wasserstoff. Druck $p = 451 \text{ Torr}$.

punkte fast ausnahmslos um weniger als 1⁰/₀₀ der Zündspannung von den Geraden abliegen. Auch bei noch geringeren Drucken, die durchgemessen wurden, bestätigt sich das Wurzelgesetz ebensogut. Zusammen mit den Messungen in Stickstoff (Fig. 3) und in Luft (Fig. 2) führen diese Resultate insgesamt zu der Auffassung, daß das Wurzelgesetz bei Molekulgasen heute

als gut gesichert angesehen werden kann.

4. Zündspannungskurve, Elektronenionisierung α - und γ -Funktion. Für die Zündung mit praktisch vernachlässigbarer Bestrahlung gilt die Townsend'sche Zündbedingung

$$\gamma (e^{\alpha L} - 1) = 1.$$

Darin findet die Ionisierung durch Stoß von Elektronen auf Gasmoleküle durch die Funktion α ihren Ausdruck. Die Rückwirkung steckt in der γ -Funktion. Mit dem Zeichen γ soll zunächst keine bestimmte Rückwirkungsart gemeint sein. Über γ ist wenig bekannt.

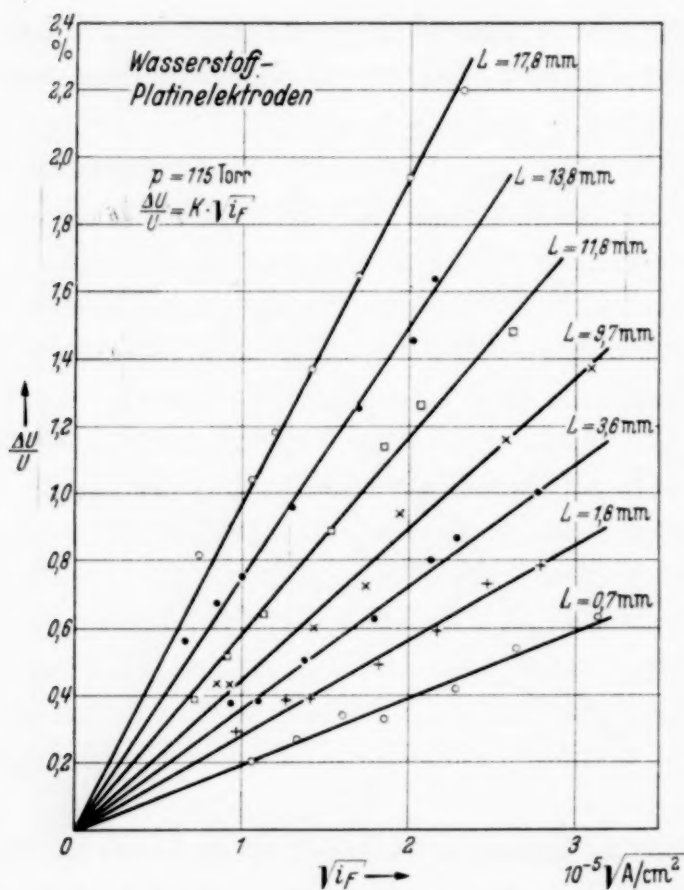


Fig. 5. Zündspannungssenkung und Wurzelgesetz bei Zündung in Wasserstoff. Druck $p = 115$ Torr.

Nachstehend ist diese Funktion aus der Zündbedingung rückwärts bestimmt. Man muß dazu die Zündspannung in Abhängigkeit von Druck und Schlagweite und die Funktion $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right)$ kennen.

Die Zündspannung haben wir bei drei verschiedenen Drucken gemessen (Fig. 6 und 7). Die Schlagweitenbereiche überdecken sich teilweise. Die drei Kurven, die sich bei den drei verschiedenen Füllungen des Entladungsröhres ergeben, fallen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut zusammen. So genau die Messung ist, so gut zeigt sich also das Paschensche Gesetz erfüllt.

Es ist von Interesse, unsere Zündspannungskurve mit denen anderer Autoren zu vergleichen. Für Wasserstoff liegen neuere Messungen vor von

Ehrenkranz ¹⁾ und von Schöfer ²⁾. Die Kurve von Ehrenkranz verläuft durchweg einige Prozent tiefer als die unsrige. Es war, wie es scheint, nur bei einigen Füllungen des Rohres für die Reinigung des Wasserstoffs ein Palladiumrohr gebraucht. Spektrographische Untersuchungen von Ehrenkranz im Ultravioletten zeigten, wie schon bemerkt, Fremdgase, die auf Gasaustritte aus der Elektrodenoberfläche unter Wirkung der Entladung zurückgeführt werden. In der Arbeit ist noch mitgeteilt, daß die von Hale im gleichen Institut gemessenen Zündspannungen in Wasserstoff mit Pt-Elektroden um 4% höher liegen (bis zu $p \cdot L = 30$ cm Torr). Die Werte von Hale, die auch von Ehrenkranz für besser gehalten werden, würden damit jedenfalls in einem Gebiet um 15 bis 30 cm Torr mit den unsrigen ausreichend übereinstimmen. Schöfer hat Zündspannungen in Wasserstoff mit Nickelelektroden gemessen. Seine Kurve fällt mit der unsrigen im Bereich von 100 bis 130 cm Torr zusammen und weicht bei kleineren $p \cdot L$ nach unten bis zu 2%, bei größeren (bis zu 200 cm Torr) nach oben bis zu etwa 1% ab,

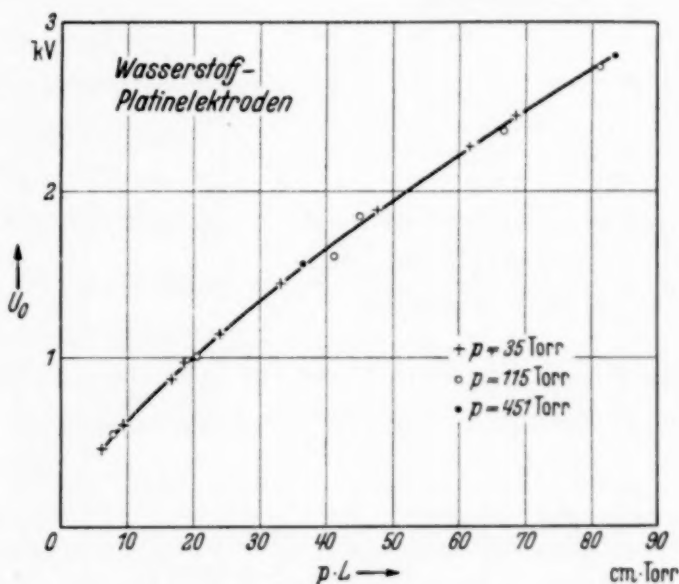


Fig. 6. Durchschlagskurve in Wasserstoff.
 $p \cdot L$ -Werte 5 bis 85 cm Torr.

d. h. die Kurven stimmen im Rahmen der für die Zündspannungskurve geltenden resultierenden Genauigkeit befriedigend überein. Ob die Unterschiede sich durch die Abweichung im Kathodenmaterial erklären, wird untersucht.

Als Funktion α der Elektronenionisierung legen wir für die Rechnung Werte von Ayres zugrunde ³⁾. Die neueren Werte von Hale ⁴⁾ können im Bereich kleiner E/p nicht benutzt werden. Wir haben auch unsere Kurven des dunklen Vorstromes (Fig. 1) auf α ausgewertet, und werden auch diese Werte heranziehen. Setzt man für den dunklen Vorstrom $J = J_F e^{\alpha L}$, so liefert eine Vorstromkurve die ganze Funktion $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right)$. In der Nähe der

¹⁾ F. Ehrenkranz, a. a. O. — ²⁾ R. Schöfer, ZS. f. Phys. **110**, 21, 1938.

— ³⁾ T. L. R. Ayres, Phil. Mag. **45**, 353, 1923. — ⁴⁾ D. H. Hale, Phys. Rev. **55**, 815, 1939.

Zündspannung ist α durch die zweite Ionisierung oder durch Raumladungswirkung verfälscht. Man muß also feststellen, bis zu welcher Spannung man lediglich mit Elektronenionisierung zu rechnen hat. Dazu kann man die α -Kurve für mehrere Drücke und Schlagweiten bestimmen. Dann ergibt sich eine Folge von Kurvenästen (Fig. 8). Deren Hüllkurve ist die gesuchte α -Funktion, denn die von der Hüllkurve durchlaufenen Teile der einzelnen Äste gehören für die verschiedenen Schlagweiten und Drücke zu den kleinen Feldstärken, bei denen der überexponentielle Anstieg noch nicht begonnen

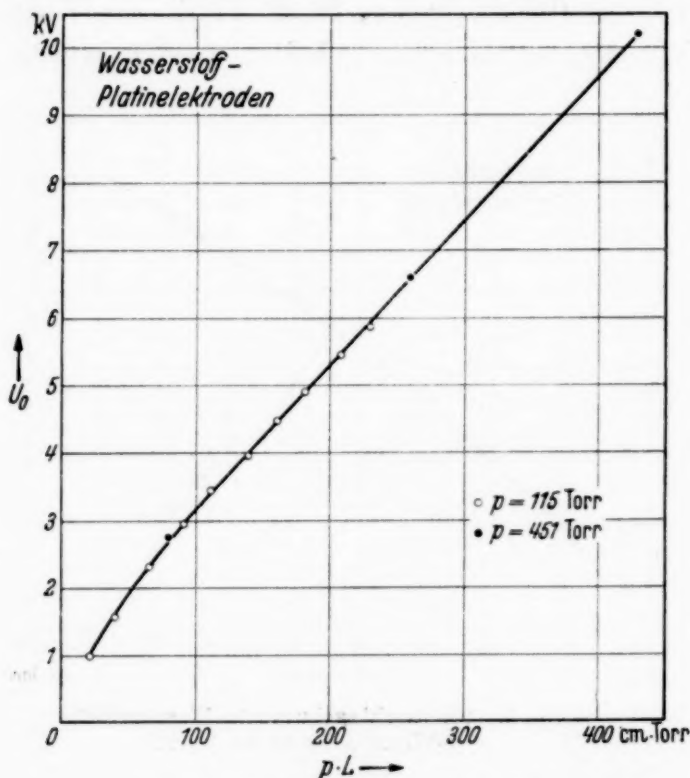


Fig. 7. Durchschlagskurve in Wasserstoff.
 $p \cdot L$ -Werte 20 bis 440 cm Torr.

mit beiden α -Kurven die gleichen. Wir haben die beiden α -Funktionen in Fig. 9 aufgetragen. Unsere Werte lassen sich über einen größeren Bereich durch die gaskinetisch für den vormaximalen Bereich der Ausbeutefunktion

(kleine E/p -Werte) nahegelegte Gleichung $\frac{\alpha}{p} = A e^{-B/E/p}$ darstellen, und zwar mit $A = 6,0$ und $B = 136$ für die Konstanten. Nach Ayres ergibt sich $A = 3,9$ und $B = 121$. In der Literatur ist $A = 5,0$ und $B = 130$ mitgeteilt, allerdings für einen höheren E/p -Bereich. (A in 1/cm Torr; B in Volt/cm Torr.)

Mit den gemessenen Werten für die Zündspannung U , die Schlagweite L , den Druck p , sowie die α -Funktion liefert die Zündbedingung $\gamma (e^{\alpha L} - 1) = 1$ die gesuchte Funktion der wirksamen γ -Werte, die in Fig. 10

hat. Die Ergebnisse sind vom Standpunkt der Methode aus nicht so gut gesichert wie solche, die man nach der bekannten Townsend'schen Methode der α -Messung erhält. Kleine Abweichungen in den α -Werten wirken sich zahlenmäßig auf γ sehr stark aus. Quantitativ machen sich also die Unterschiede zwischen unseren und den Ayresschen α -Werten bei den späteren Betrachtungen sehr bemerkbar. Die qualitativen Resultate sind jedoch

aufgetragen ist. Diese Kurve ist im folgenden als „gemessene γ -Funktion“ bezeichnet. Sie weist einen fallenden und zwei ansteigende Bereiche auf. Mit unseren Werten für α ergibt sich ein qualitativ gleichartiger, im einzelnen allerdings stark abweichender Verlauf von dem mit den α -Werten von Ayres errechneten. Das relative Maximum bei kleinen E/p liegt bei einem kleineren Wert von E/p und tritt stärker hervor. Man kann es aber bei aller Unsicherheit in den Zahlenwerten von α wohl als qualitativ gesichert ansehen, daß die γ -Funktion über E/p aufgetragen aus zwei Abschnitten (I und III in Fig. 10) mit positiver und einem mit negativer Tangente (II in Fig. 10) besteht.

5. Über die Deutung der γ -Funktion.

Seit Townsend zuerst eine geschlossene Theorie der Zündung gegeben hat, die in der Aufstellung der Zündbedingung gipfelte, ist an der grundsätzlichen Gültigkeit der Form dieser Bedingung festgehalten worden. Auch über die Deutung der α -Funktion als Elektronenstoßionisierung im Gas ergab sich bisher kein Zweifel. Die Deutung von γ ist umstritten.

Townsend wählte zunächst als zweite Ionisierung den Stoß positiver Ionen im Gas (β die Anzahl der Ionisierungsakte je cm Ionenweg in Feldrichtung). Damit ergibt sich in Annäherung $\gamma \approx \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$. Diese Deutung von γ ist nicht mehr aufrechtzuerhalten, denn abgesehen von Schwierigkeiten, die sich aus dem zeitlichen Verlauf der Zündung ergeben, weiß man, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit der positiven Ionen zu gering ist, um die gemessenen wirksamen

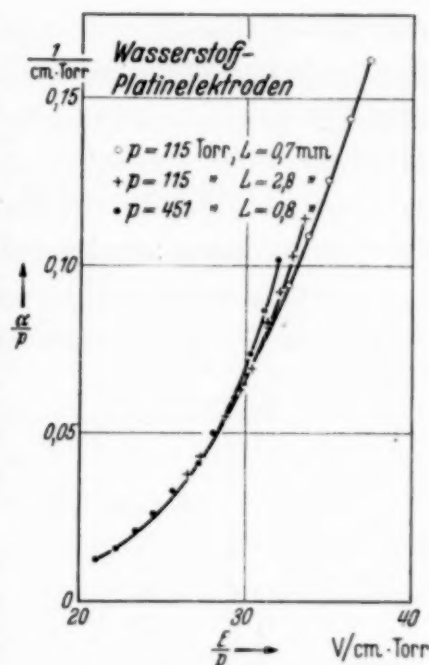


Fig. 8. Zur Bestimmung der Funktion $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right)$ aus den Kurven des dunklen Vorstroms.

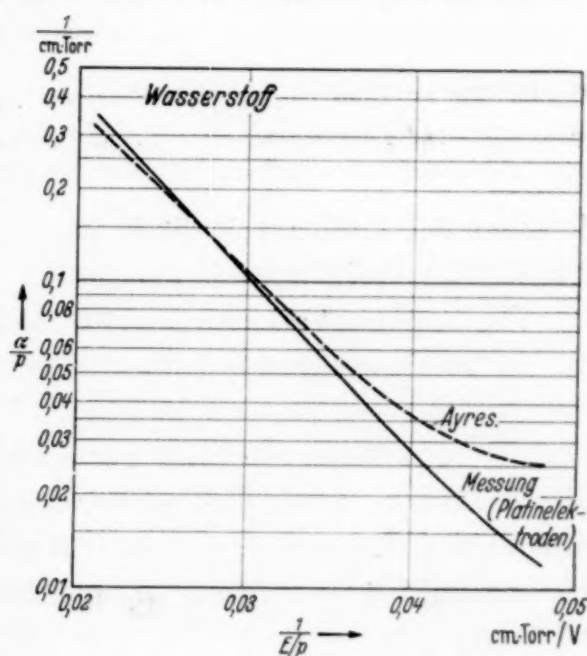


Fig. 9. Elektronenionisierung $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right)$.

γ -Werte zu erklären. Es wurde weiterhin auch bereits von Townsend ¹⁾ die Stoßionisierung positiver Ionen an der Kathodenoberfläche zur Deutung von γ herangezogen. γ ist dann die Austrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons beim Auftreffen eines Ions auf die Kathode. In neuerer Zeit hat eine auch bereits von Townsend diskutierte lichtelektrische Deutung der Rückwirkung zunehmende Beachtung gefunden.

Wir wollen *erstens* die Frage behandeln, ob sich die gemessene γ -Funktion durch eine irgendwie zustande kommende ionisierende Wirkung positiver

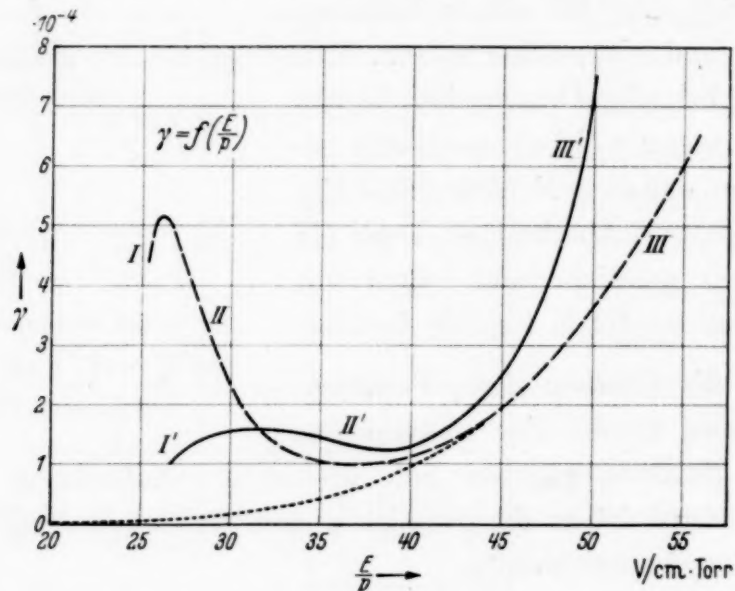


Fig. 10. Die Funktion $\gamma = f\left(\frac{E}{p}\right)$ berechnet aus $\gamma(e^{\alpha L} - 1) = 1$ und aus gemessenen Zündspannungen und gemessenen α -Werten. (Ausgezogene Kurve mit α -Werten von Ayres, gestrichelte Kurve mit unseren α -Werten.)

Ionen an der Kathodenoberfläche deuten läßt und dann später *zweitens* auf die lichtelektrische Theorie eingehen.

Das Ion bringt als Energie seine Ionisationsarbeit und die aus dem Feld vor der Kathode stammende kinetische Energie mit. Dabei sind das äußere Feld und das von Ion und Bildladung herrührende Feld zu unterscheiden. Daß die genannten Energien zur Elektronenbefreiung aus der Kathode dienen können, ist vielfach nachgewiesen. Strittig ist die Frage nach der absoluten Größe von γ und nach dem Ausmaß, in welchem γ von der Kathodenfeldstärke abhängig ist unter Bedingungen, wie sie bei der Zündung vorliegen.

Townsend und andere dachten bei der positiven Ionisierung zunächst an den Stoß der Ionen gegen die Kathode und eine Befreiung von Metall-

¹⁾ P. Villard, Journ. de Phys. (6) 8, 5 u. 148, 1899; J. S. Townsend, Handb. d. Radiol. 1, 291. Leipzig 1920; Phil. Mag. 6, 598, 1923.

elektronen entsprechend der kinetischen Energie, die das positive Ion aus dem äußeren Feld mitbringt. (Stoßionisierung.) Nach dieser Vorstellung können wir mit der Wahrscheinlichkeit $W(x)$ für einen Freiflug über eine Strecke x

$$W(x) = e^{-x/\lambda} \quad (\lambda \text{ die mittlere freie Weglänge})$$

und mit $2 V_{au} = E x$ (V_{au} Austrittsspannung) für γ setzen:

$$\gamma = \zeta e^{-2V_{au}/E\lambda}. \quad (4)$$

(ζ von der Größenordnung der Einheit). Daraus ergibt sich sofort, daß eine vom makroskopischen Feld abhängige γ -Funktion mit Stoßionisation nicht begründet werden kann, denn selbst bei den höchsten in unserem Meßbereich vorkommenden Feldern liefert die Betrachtung ein um viele Zehnerpotenzen zu kleines γ . Auch wenn wir mit einer durch die Wasserstoffionenschicht auf der Pt-Oberfläche noch verringerten Austrittsarbeit rechnen, bleibt γ weit unter der richtigen Größenordnung.

Diese Sachlage ist bereits von Holst und Oosterhuis erkannt worden¹⁾. Will man die (u. U. feldstärkenabhängige) positive Oberflächenionisierung beibehalten, so müssen andere Vorstellungen zugrundegelegt werden. Es könnte sein, daß die kinetische Energie, die das Ion aus dem Mikrofeld hat, eine Rolle spielt²⁾; oder daß im Mikrofeld Autoelektronenemission eintritt³⁾, oder daß das Ion an der Kathode eine Störstelle mit noch zusätzlich stark verringerter Austrittsarbeit erzeugt⁴⁾, so daß dann doch wieder Stoßionisation nach Gl. (4) diskutabel wurde. Die Ionisationsarbeit wird in vielen Fällen größer sein als die doppelte Austrittsarbeit und es wird auch dieser Energiebetrug bei Neutralisation zur Befreiung eines Elektrons dienen können. Nach Taylor soll das so vor sich gehen können, daß bei der Neutralisation des Ions eine der Ionisationsarbeit entsprechende Strahlung emittiert wird, die dann photoelektrisch Elektronen aus der Kathode befreit⁵⁾. Es ist also zunächst eine Anzahl von Mechanismen denkbar, durch welche beim Auftreffen von positiven Ionen auf die Kathode Elektronen befreit werden können. Ein Teil dieser Elektronen wird zur Kathode zurückkehren. Auch die Größe des zur Kathode zurückkehrenden Bruchteils der irgendwie befreiten Elektronen wird von der äußeren Feldstärke abhängen. Eine Theorie, die eine feldstärkeabhängige positive Oberflächenionisierung als Rückwirkung voraussetzt, kann also durchaus nicht von vornherein als ausgeschlossen angesehen werden.

¹⁾ G. Holst u. E. Oosterhuis, *Physica* **1**, 78, 1921; *Phil. Mag.* **46**, 1117, 1923. — ²⁾ G. Holst u. E. Oosterhuis, a. a. O. — ³⁾ R. Schade, *ZS. f. Phys.* **105**, 595, 1937. — ⁴⁾ R. Suhrmann, *ZS. f. Elektrochem.* 1929, Bunsenvortrag. — ⁵⁾ J. B. Taylor, *Phil. Mag.* **3**, 753, 1927.

Wir fragten nach der Möglichkeit, die gemessene γ -Kurve durch eine derartige positive Oberflächenionisierung (γ_i) zu deuten. Welchen der erwähnten Mechanismen man für γ zugrunde legt, für die Abhängigkeit von der Feldstärke wird man in allen Fällen mit einem monotonen Anstieg zu rechnen haben. Die gemessene γ -Kurve hat bei $E/p = 26$ Volt/cm Torr ein relatives Maximum. Dessen Deutung ist also mit positiver Oberflächenionisierung nicht zu erzielen.

Will man wenigstens den starken Anstieg von γ bei höheren E/p durch Oberflächenstoßionisierung deuten, so wird man den Ausdruck nach Gl. (4) zugrunde legen und im Bereich höherer E/p mit der gemessenen Kurve zur Deckung bringen. Im Bereich kleiner E/p ist dann die gewählte Formel durch die punktierte Kurve in Fig. 10 dargestellt.

Die Ausbeutefunktionen der Elektronenionisierung α und der Anregung ε im Gas erreichen bekannterweise mit zunehmendem Feld zunächst ein Maximum und fallen dann wieder ab. Man könnte fragen, ob nicht ein ähnlicher Verlauf auch für γ_i zu begründen wäre. Abgesehen davon, daß aus direkten γ_i -Messungen experimentell nichts Derartiges bekannt ist, erlaubt auch der Stoßprozeß auf eine Elektrodenoberfläche die analogen Überlegungen wie bei α und ε nicht.

Es ergibt sich somit das Resultat, daß die gemessene γ -Kurve im Bereich kleinerer E/p -Werte durch positive Oberflächenionisation nicht zu deuten ist. Für größere E/p schließen unsere Messungen eine Deutung der γ -Kurve mit Ionenstoß auf die Kathode nicht aus.

Wir wollen nun zweitens die Frage behandeln, ob sich die gemessene γ -Funktion mit lichtelektrischer Rückwirkung deuten läßt.

Mit lichtelektrischer Rückwirkung stellt sich das Zustandekommen der Zündung folgendermaßen dar¹⁾: Ein im Gas bewegtes Elektron möge je cm Weg in Feldrichtung ε mal anregen. Starten wir unsere Elektronenlawine mit einem Anfangselektron, so hat sie an der Stelle x (Koordinate x von Kathode zu Anode positiv gerechnet) $e^{\alpha x}$ Elektronen. Längs eines Wegstückchens dx haben wir dann $\varepsilon e^{\alpha x} dx$ Anregungen und wir rechnen mit ebensoviel Lichtquanten. Von den Strahlungsquanten möge der Bruchteil σ auf die Kathode fallen und davon der Bruchteil η zur photoelektrischen Abtrennung von Elektronen führen (η = lichtelektrischer Ausbeutekoeffizient). Dann liefern die Anregungen der ganzen Funkenstrecke

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha} (e^{\alpha L} - 1), \quad (5)$$

¹⁾ L. B. Loeb, Rev. Mod. Phys. **8**, 273, 1936; R. Schade, ZS. f. Phys. **111**, 437, 1939; W. Rogowski, ebenda **114**, 1, 1939.

photoelektrisch erzeugter Rückwirkungselektronen. Ist dieser Ausdruck gleich 1, so wird die Entladung stationär. γ formuliert sich damit also

$$\gamma = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha}. \quad (6)$$

Dabei war noch nicht berücksichtigt, daß ein Teil der im Gas erzeugten Quanten bereits im Gas absorbiert wird, ehe er die Kathode erreicht. Ist k der Absorptionskoeffizient, so ergibt die Theorie mit Berücksichtigung der Absorption eine Stationaritätsbedingung von der Form:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} (e^{(\alpha - k)L} - 1) = 1, \quad (7)$$

oder angenähert:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-kL} [e^{\alpha L} - 1] = 1; \quad (8)$$

wo also jetzt

$$\gamma = \gamma_a = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-kL} \quad (9)$$

ist. Mit diesem γ_a der lichtelektrischen Theorie wollen wir nun unsere gemessene γ -Kurve nach Fig. 10 vergleichen.

Für die Anregungsfunktion ε , die in γ_a wesentlich ist, verwenden wir¹⁾ mit Beschränkung auf den E/p -Bereich vor dem Ausbeutemaximum einen ähnlichen Ausdruck, wie er für die α -Funktion üblich ist:

$$\left(\frac{\varepsilon}{p}\right) = A' e^{-\frac{B'}{E/p}}; \quad \left(\frac{\alpha}{p}\right) = A e^{-\frac{B}{E/p}}. \quad (10)$$

Entscheidend für die lichtelektrische Rückwirkung ist nicht die Anregung selbst, sondern das Verhältnis ε/α von Anregung zu Ionisierung. Wir haben dies Verhältnis in Abhängigkeit von (E/p) in Fig. 11 dargestellt (gestrichelte Kurve). Es ist dabei ein Verhältnis von Anregungs- zu Ionisierungsarbeit von 0,455 zugrunde gelegt, was der Annahme entspricht, daß mit Molekülonen zu rechnen ist. Mit Atomionen wäre das Verhältnis 0,755 zu wählen. Qualitativ bleibt der Kurvenverlauf davon unberührt. Das Verhältnis A'/A dürfte mit Rücksicht darauf, daß hauptsächlich die Resonanzstrahlung ins Spiel tritt, von der Größenordnung der Einheit gewählt werden können.

Insbesondere bei kleineren Werten von E/p wird die Absorption wesentlich. Wir rechnen mit einem Gang des Absorptionskoeffizienten $k = k_0 p$ (k_0 der Absorptionskoeffizient bei $p = 1$ Torr). Damit schreibt sich

$$\gamma_a = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k_0 p} e^{-k_0 p L}. \quad (11)$$

¹⁾ Vgl. W. Rogowski, a. a. O.

Für den Absorptionskoeffizienten k_0 erhalten wir nach Messungen von Raether¹⁾ $1,9 \cdot 10^{-3}$ 1/cm Torr und nach Greiner²⁾ $1,1 \cdot 10^{-3}$ 1/cm Torr. Mit $k = k_0 \cdot p$ und mit Rücksicht darauf, daß unsere $p \cdot L$ von 5 bis 500 cm Torr laufen, übersieht man, daß $e^{-k_0 p L}$ in unserem Bereich (E/p von 20 bis 60 Volt/cm Torr) von etwa $1/2$ bis 1 ansteigt.

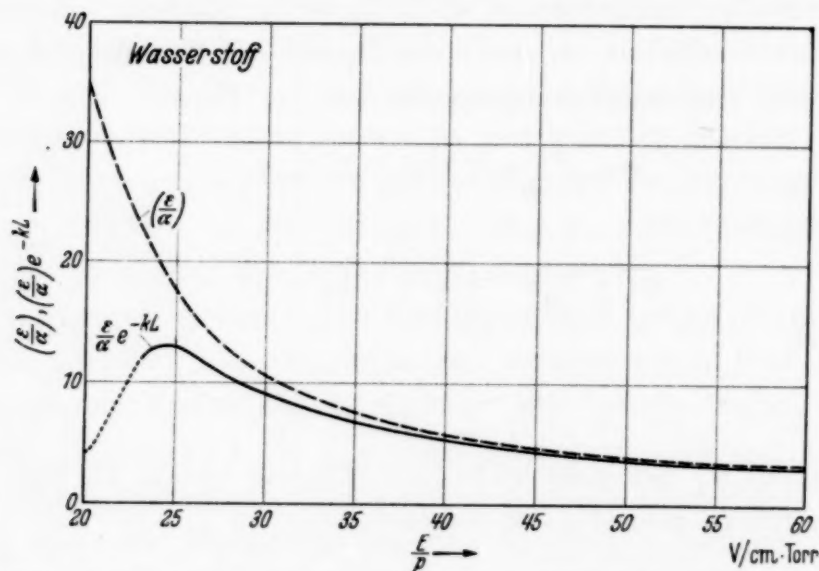


Fig. 11. Verhältnis ε/α von Anregungs- zu Ionisationszahl abhängig von (E/p) (gestrichelte Kurve). Lichtelektrische Rückwirkung unter Berücksichtigung der Absorption: $\frac{\varepsilon}{\alpha} e^{-kL} = f\left(\frac{E}{p}\right)$ (ausgezogene Kurve).

Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich die für die lichtelektrische Rückwirkung charakteristische Funktion

$$\frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-k_0 p L} \approx \frac{\varepsilon}{\alpha} e^{-k_0 p L}$$

für Wasserstoff so, wie sie in Fig. 11 eingezeichnet ist³⁾ (ausgezogene Kurve).

Unsere Meßwerte geben Berechnungsunterlagen bis zu Werten von E/p herab, bei denen das Auftreten des relativen Maximums gerade noch erkennbar wird. Es ist für die Diskussion nützlich, auch den weiteren Verlauf der Kurve Fig. 10 nach kleineren E/p -Werten hin zu übersehen. Für γ_a gilt die Gl. (14). Darin geht mit sinkenden E/p die Funktion $\varepsilon/\alpha - k$ nach Unendlich, die Funktion $e^{-k_0 p L}$ gegen Null. Man schreibt mit den Gleichungen (10) für α und ε :

$$\frac{\varepsilon}{\alpha - k} \approx \frac{\varepsilon}{\alpha} = e^{D/E/p}, \quad (12)$$

¹⁾ H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938. — ²⁾ E. Greiner, ebenda **81**, 543, 1939. — ³⁾ Vgl. hierzu W. Rogowski, ebenda **114**, 48, 1939.

wo in dem konstanten positiven Faktor D die Differenz von Ionisierungs- und Anregungsarbeit steckt. Man schreibt also mit theoretischen Ansätzen die Funktion

$$\frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-kL} \approx e^{(D/U - k_0)pL} \quad (13)$$

worin U die Zündspannung bedeutet. Da mit absinkendem E/p die Zündspannung U anwächst, wird alsbald der Exponent negativ und es geht mit weiter sinkendem E/p der ganze Ausdruck gegen Null (schematisch angedeutet durch den punktiert gezeichneten Ast in Fig. 14).

Der Vergleich dieser theoretischen mit der gemessenen Kurve ergibt übereinstimmend ein Maximum bei (E/p) von 25 Volt/cm Torr, wenn man unsere α -Werte zugrunde legt. Nach dem Maximum sinkt die theoretische Kurve $\varepsilon/\alpha e^{-kL}$ monoton ab. Auch das gemessene γ sinkt zunächst ab. Eine rein lichtelektrische Deutung der Zündung wird also für kleine E/p -Werte zumindest qualitativ der Erfahrung gerecht.

Aber auch der stark ansteigende Ast von γ bei den größeren E/p -Werten bereitet der lichtelektrischen Theorie keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Sie bietet dafür mehrere Deutungsmöglichkeiten.

Man kann zeigen, daß bei unseren Versuchen mit Konstanz des Geometriefaktors σ in Gl. (9) gerechnet werden kann (Gültigkeit des Paschen'schen Gesetzes!). Für η gilt das jedoch nicht. Die Ausbeute wächst mit zunehmender Frequenz, und man wird bei der Mittelung über die Anregungsfunktionen der verschiedenen Frequenzen mit einer Zunahme der Intensität höherer Frequenzen mit zunehmender Feldstärke rechnen können. Die lichtelektrische Theorie wird daher das Anwachsen von γ bei den höheren E/p damit begründen, daß zum höheren Feld höhere Ausbeuten gehören.

Unsere γ -Werte wachsen im Bereich der höheren E/p -Werte von ihrem Minimum aus bei einer Feldstärkenzunahme von etwa 30 % auf etwa das Zehnfache an. Daß eine so starke Zunahme von γ durch die Zunahme von η quantitativ erklärt werden kann, muß bezweifelt werden.

Wir setzten bisher voraus, daß ε/α mit zunehmender Feldstärke absinkt. Diese Voraussetzung ist an die Bedingung „nicht zu große E/p -Werte“ gebunden. Gehen wir von sehr kleinen Weglängenspannungen $E\lambda$ aus, so wird sicher die Anregung ε schon in Gang kommen, wenn die Ionisierung α noch praktisch Null ist. Es wird also nicht bezweifelt werden können, daß die Kurve $\varepsilon/\alpha = f(E/p)$ bei sehr großen Werten beginnt und sodann, wenn mit wachsendem $E\lambda$ die Ionisierung hinzutritt, mehr und mehr absinkt ¹⁾.

¹⁾ W. Rogowski, ZS. f. Phys., a. a. O.

Das kann anders sein bei Weglängenspannungen oberhalb des Maximums von Anregungs- und Ionisierungsfunktion. Hier bedarf die Frage noch einer besonderen Untersuchung und es kann der Verlauf von ε/α bei der Vielzahl der ins Spiel tretenden Linien und der Vielgestaltigkeit ihrer Anregungsfunktionen keineswegs einfach übersehen werden¹⁾. Man muß also durchaus damit rechnen, daß bei größeren E/p das Verhältnis ε/α auch einen ansteigenden Verlauf haben kann. Auch so kann sich also mit lichtelektrischer Rückwirkung eine Deutung des monotonen Anstiegs der gemessenen γ -Funktion bei den größeren E/p -Werten ergeben.

Wir prüfen noch die Möglichkeit, unsere gemessenen γ -Werte der zahlenmäßigen Größenordnung nach lichtelektrisch zu deuten. Wir setzen dazu für Meßpunkte mit sehr kleiner Schlagweite $\sigma = 1/2$ und berechnen aus den zugehörigen gemessenen γ den wirksamen lichtelektrischen Ausbeutekoeffizienten η . Es ergeben sich dafür Werte größer als 10^{-4} oder als einige 10^{-4} . Von Kenty sind für Nickel bei $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ Werte von der Größenordnung Prozent gemessen worden²⁾. Nach längeren Wellen hin nimmt η sehr stark ab. Aber auch bei 2500 \AA ergaben sich für η noch einige 10^{-4} . Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die gemessenen Ausbeuten mehr als ausreichend erscheinen, eine lichtelektrische Deutung der für γ gemessenen Zahlenwerte größenordnungsmäßig zu begründen. Die aus Messungen ermittelten Ausbeuten sind auch noch durchaus ausreichend, wenn das Verhältnis A'/A [s. Gl. (10) und Gl. (12)] um eine Größenordnung zu groß angenommen ist.

Der Vergleich der gemessenen γ -Kurve mit dem γ gleichzeitig beider hier diskutierter Theorien verleitet zu dem Versuch, den gemessenen γ -Verlauf im Bereich kleiner E/p -Werte im wesentlichen durch lichtelektrische Rückwirkung, im Bereich großer E/p -Werte im wesentlichen durch Oberflächenionisation zu erklären, insgesamt also durch das Zusammenwirken beider Rückwirkungsarten. Unsere γ -Messung steht dieser Deutung nicht im Wege.

6. *Bestimmung der Absenkungskonstante.* In dem Gesetz der Zündspannungssenkung steckt die Rückwirkung in der „Absenkungskonstanten“ K . Diese ist eine Funktion von Druck und Schlagweite. Wir haben die Funktion $K(p; L)$ für drei verschiedene Drucke und eine größere Zahl von Schlagweiten bestimmt. Fig. 12 gibt die Abhängigkeit von der Schlag-

¹⁾ Einer frdl. Mitteilung von Herrn Raether zufolge hat nach Messungen von H. Costa bei Luft in einem E/p -Bereich von etwa 100 bis 300 Volt/cm Torr die Funktion ε/α einen mit wachsendem E/p ansteigenden Verlauf. —

²⁾ C. Kenty, Phys. Rev. **44**, 891, 1939.

weite für den Druck $p = 451$ Torr. Die eingetragenen Meßpunkte wurden mit zwei Röhren von sehr verschiedenartigem Aufbau, insbesondere sehr verschiedener Weite (und also auch mit zwei verschiedenen Gasfüllungen) erhalten. Auch bei 115 Torr und bei 35 Torr ist bei etwas abweichendem Verlauf in den feineren Einzelheiten insgesamt ein starker Anstieg von K mit der Schlagweite festzustellen.

Auch die Messungen bei den geringeren Drucken wurden mit einer zweiten Röhre wiederholt und insbesondere bei den kleineren pL -Werten bestätigt. Die Ergebnisse sind in Fig. 13 in der Form $K/L = f(pL)$ aufgetragen.

Nach einem im 9. Abschnitt hergeleiteten Resultat ist der in Fig. 13 gewählte Zusammenhang $K/L = f(pL)$, also der Gang von K/L mit dem Produkt aus Druck und Elektrodenabstand theoretisch von besonderem Interesse.

Die Druckabhängigkeit von K ist nach dem Experiment gering.

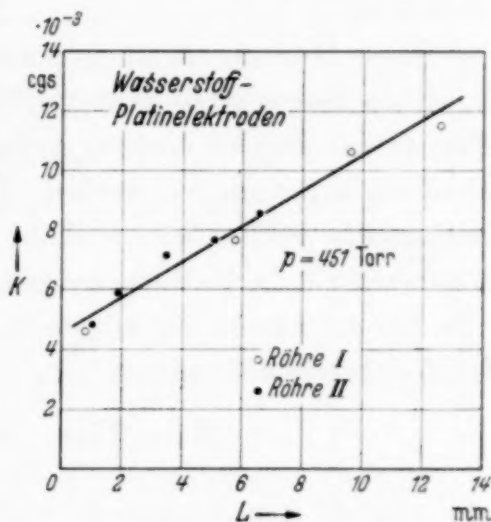


Fig. 12. Absenkungskonstante K abhängig von der Schlagweite L bei konstantem Druck $p = 451$ Torr. Meßwerte von zwei verschiedenen Röhren.

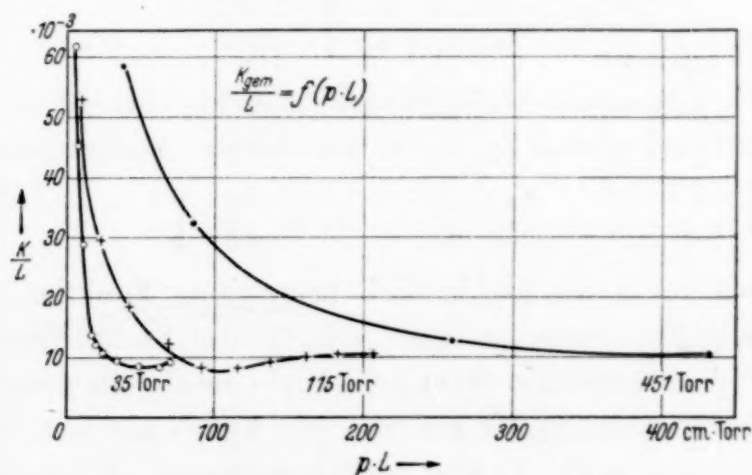


Fig. 13. Gemessene Werte von (K/L) aufgetragen über dem Produkt $p \cdot L$.

7. Zündspannungssenkung und positive Oberflächenionisation. Nimmt man positive Oberflächenionisation an, so ergibt sich für die Zündspannungssenkung bekanntlich folgende Deutung: Bei stärkerem Fremdstrom bildet sich in der Entladungsstrecke eine positive Raumladung, die das Feld an der Kathode verstärkt. Nimmt man an, daß γ monoton mit der Feldstärke

ansteigt, so entspricht dem höheren Kathodenfeld eine vergrößerte Oberflächenionisation, also eine Begünstigung des Selbständigwerdens der Entladung.

Diese Deutung ist an ein positives $(d\gamma/dE)$ gebunden. Im Bereich einer fallenden Kurve $\gamma(E)$ kann sie die Zündspannungssenkung nicht erklären. Für diesen Bereich unserer γ -Funktion in Fig. 10 muß also eine andere Deutung herangezogen werden. Für den Bereich großer E/p -Werte (stark ansteigende γ -Funktion) schließt sich die Deutung der Absenkung durch Ionenstoß auf die Kathode auf Grund unseres Erfahrungsmaterials nicht aus.

Für die Absenkungskonstante ergab die Theorie in ihrer ersten Fassung im Nahdurchschlagsgebiet ¹⁾

$$K = 2\sqrt{\kappa} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{6\pi R_1}{\gamma^2 \alpha k E^{3/2} R_0} \quad (14)$$

(R_1 und R_0 Zahlenfaktoren) und im Weidurchschlagsgebiet ²⁾

$$K = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{B p \gamma (1 + \gamma) k \alpha E^{1/2}}}. \quad (15)$$

B die Exponentialfeldstärke aus der α -Funktion Gleichung (10), k die Ionenbeweglichkeit.

Wir gehen nachher aus von einem etwas anders formulierten Ausdruck für K ³⁾

$$K = \frac{2}{\alpha L S_\alpha + S_\gamma} \sqrt{\frac{e^{\alpha L} S_\gamma}{2 i_a}}. \quad (16)$$

Darin ist i_a die sogenannte Absättigungsstromdichte nach Gl. (27) und (28) im 9. Abschnitt und es sind S_α und S_γ sogenannte „Steigungsmasse“:

$$S_\alpha = \frac{d\alpha}{dE} \frac{\alpha}{E}; \quad S_\gamma = \frac{d\gamma}{dE} \frac{\gamma}{E}. \quad (17) \quad (18)$$

Setzen wir für α die gaskinetisch hergeleitete Funktion nach Gleichung (10) als gültig voraus, so ergibt sich für das Steigungsmaß S_α , aufgetragen über dem reziproken Wert von (E/p) eine Gerade durch den Nullpunkt. Wir haben nun aus der α -Kurve von Ayres und aus der unsrigen S_α ausgerechnet und in Fig. 14 über (p/E) aufgetragen. Für große E/p , also kleine Abszissenwerte, führen beide α -Kurven näherungsweise zur Festlegung ein und derselben Geraden durch den Nullpunkt. Für kleine E/p ergeben sich Abweichungen, die schließlich beträchtlich werden. Neue α -Bestimmungen müssen hier Aufklärung bringen.

¹⁾ W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934. — ²⁾ W. Rogowski und W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **29**, 362, 1935. — ³⁾ W. Rogowski und A. Wallraff, ZS. f. Phys. **108**, 1, 1938.

Die mit positiver Oberflächenionisierung arbeitende Theorie setzt monotonen Anstieg von γ mit der Feldstärke voraus. Setzen wir für γ einen Verlauf nach Gleichung (4) voraus, so sollte auch $S_\gamma = f\left(\frac{p}{E}\right)$ eine Gerade durch den Nullpunkt sein. Legen wir in Anlehnung an die Theorie zunächst eine γ -Kurve zugrunde, die sich mit unserer experimentellen nach Fig. 10 im Bereich großer (E/p) (Abschn. III) deckt, nach kleineren $(E/p$ -Werten) aber, wie in Fig. 10 punktiert gezeichnet, gegen Null läuft, so läßt sich damit ersichtlich für $S_\gamma = f\left(\frac{p}{E}\right)$ eine Nullpunktsgerade festlegen, die dem mit III bezeichneten Abschnitt in Fig. 10 zuzuordnen wäre (die Gerade in Fig. 15).

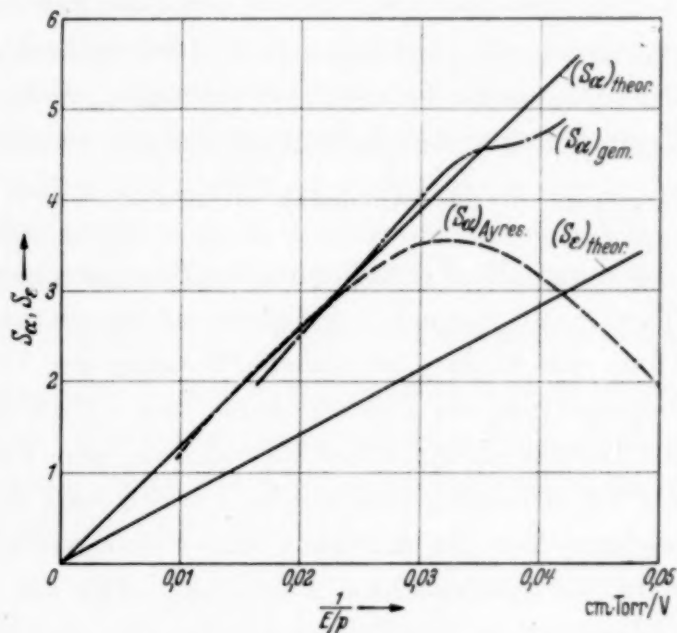


Fig. 14. Steigungsmasse S_α und S_e abhängig von $1/\frac{E}{p}$.

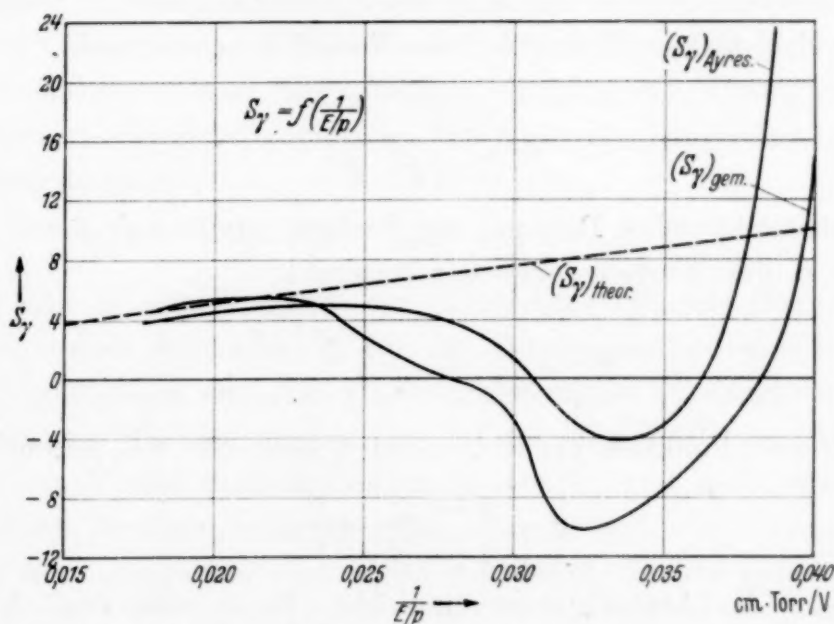


Fig. 15. Steigungsmaß S_γ berechnet aus der „gemessenen“ γ -Kurve.

Anders, wenn wir die wirklich gemessene γ -Kurve insgesamt auf S_γ auswerten. S_γ als Funktion von (p/E) ergibt sich dann nach Fig. 15. Es

gibt darin einen Bereich negativer S_γ -Werte. Dort ist nach Gleichung (16) die Absenkung imaginär, die zugrunde liegende Theorie also nicht zuständig.

8. *Zündspannungssenkung und lichtelektrische Rückwirkung.* Unter der Annahme rein lichtelektrischer Rückwirkung ergibt sich für die Deutung der Absenkung folgende Vorstellung¹⁾. Sieht man zunächst einmal von Feldverzerrung durch Raumladung ab, so errechnet sich für den dunklen Vorstrom J der Ausdruck $J = J_F \frac{e^{\alpha L}}{1 - \gamma_a (e^{\alpha L} - 1)}$. Verstärkung der Bestrahlung, also Vergrößerung des Fremdstromes J_F , führt auch hier wie bei Townsend zunächst lediglich zu proportionaler Vergrößerung von J . Ohne eine weitere zusätzliche Wirkung der Bestrahlung ist also von einer Begünstigung der Zündung keine Rede. Im vorhin besprochenen Fall führte die Berücksichtigung der Raumladung zum Ziel. Das ist hier ebenso. Der für die Anregung wesentliche Bereich liegt an der Anode. Der praktisch wichtige Teil der Anregung findet also, wenn die Feldverzerrung wirksam wird, im geschwächten Feld statt. Für die Bildung der Rückwirkungselektronen ist die Funktion (ε/α) also das Verhältnis von Anregung zu Ionisation maßgeblich. Mindestens im Bereich kleiner E/p -Werte steigt das Verhältnis mit *sinkender* Feldstärke an (Fig. 11). D. h. die Feldverzerrung begünstigt das Stationärwerden der Entladung. Sie führt zu einer Absenkung der Zündspannung und dafür wiederum zu einem Wurzelgesetz¹⁾. Für die Konstante des Gesetzes wird hier das Steigungsmaß S_ε maßgeblich, in das die Feldstärkenabhängigkeit der Funktion (α/ε) eingeht,

$$S_\varepsilon = \frac{d \frac{\alpha}{\varepsilon}}{d E} \bigg/ \frac{\alpha}{E}. \quad (19)$$

Bei rein lichtelektrischer Deutung der Senkung ergibt sich damit für die Konstante K des Wurzelgesetzes der Ausdruck:

$$K = \frac{2}{\alpha L S_\alpha - S_\varepsilon} \sqrt{\frac{e^{\alpha L} g S_\varepsilon}{2 i_a}}, \quad (20)$$

g ist darin eine Funktion der unbenannten Zahl $x = \alpha L$, nämlich

$$g = \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}} - \frac{2}{x}, \quad (21)$$

i_a ist wieder die Absättigungsstromdichte. In S_ε und dem Ausdruck für K ist zunächst die Absorption nicht berücksichtigt. Er gilt also für kleinere Werte von pL .

¹⁾ W. Rogowski, ZS. f. Phys. **114**, 1, 1939.

Wir behandeln nun zunächst die für die Auswertung des Ausdrucks für K wichtige Größe S_ϵ . Setzen wir für die Anregungszahl (Zahl der Anregungen, wenn ein Elektron in Feldrichtung einen Weg von 1 cm zurücklegt) analog α im Bereich nicht zu großer E/p einen Exponentialausdruck an, so ergibt sich auch für S_ϵ als Funktion von (p/E) eine Nullpunktsgerade, deren Tangente vom Verhältnis der Anregungsspannung zur Ionisierungsspannung abhängt¹⁾. Wir haben sie in Fig. 14 eingezeichnet unter der Voraussetzung, daß als Anregungsspannung die niedrigste beim molekularen Gas und auch als Ionisierungsspannung die des Moleküls in Frage kommt. Die Kurve ist also aus der Geraden $S_\alpha = f\left(\frac{p}{E}\right)$ theoretisch bestimmt worden.

Die bisherige Betrachtung über K und S_ϵ galt für den Bereich kleiner Werte von $p \cdot L$, in dem von der Absorption des Eigenlichtes der Entladung im Gas abgesehen werden kann. Wird die Absorption berücksichtigt, so kommt nach der Theorie²⁾ mit der Bezeichnung S_δ :

$$S_\delta = \frac{d\left(\frac{\alpha - k}{\epsilon}\right)}{dE} \bigg/ \frac{\alpha - k}{E} \quad (22)$$

für die Absenkungskonstante K der Ausdruck:

$$K = \frac{2}{\alpha L S_\alpha - S_\delta} \sqrt{\frac{e^{\alpha L} g S_\delta}{2 i_a}}. \quad (23)$$

Diese Gleichung setzt also die Verhältnisse eines durch Raumladung verzerrten inhomogenen Feldes voraus. Die Zündung im homogenen Feld (Fall Fremdstrom Null) unter Berücksichtigung der Absorption wird im Weitdurchschlagsgebiet beschrieben durch die schon angeschriebene Gleichgewichtsbedingung³⁾

$$\gamma_a (e^{\alpha L} - 1) = 1 \quad \text{mit} \quad \gamma_a = \sigma \eta \frac{\epsilon}{\alpha - k} e^{-kL}. \quad (24)$$

Es fällt bei dem Vergleich der Gleichungen (23) und (24) auf, daß bei lichtelektrischer Rückwirkung für die Zündspannungssenkung nicht das ganze γ_a maßgeblich wird. Bei der Untersuchung der Zündspannungssenkung mit positiver Oberflächenionisation ist für die Größe der Absenkungskonstanten K das Steigungsverhältnis von γ_i voll maßgeblich. Damit hängt es, wie wir sahen, zusammen, daß, wenn die Tangente von γ negativ wird, sich für K ein imaginärer Wert ergibt und also die Theorie unzuständig wird.

¹⁾ Der Nullpunkt selbst gehört zu $E/p = \infty$; in seiner Umgebung ist natürlich der Exponentialausdruck für ϵ nicht mehr begründet. Das gilt ebenso für S_α (s. Fig. 11). Daß die Einführung der Nullpunktsgerechten trotzdem nützlich ist, zeigt Fig. 14. — ²⁾ W. Rogowski, ZS. f. Phys. **114**, 1, 1939. — ³⁾ L. B. Loeb, Rev. Mod. Phys. **8**, 273, 1936; R. Schade, ZS. f. Phys. **111**, 437, 1939.

Die Betrachtung des Verlaufs der Kurve des lichtelektrisch gedeuteten γ , die auch eine teils positive, teils negative Tangente hat (vgl. die ausgezogene Kurve in Fig. 10), führt zu der Frage, ob sich für die vorliegende lichtelektrische Theorie beim Wechsel des Vorzeichens im Differentialquotienten von γ_a zunächst einmal in der Umgebung des relativen Maximums nicht eine ähnliche Schwierigkeit ergibt. Die Gleichungen (23) und (24) zeigen zunächst formal, daß dies nicht der Fall ist. Man macht sich das aber auch leicht anschaulich klar. Wir denken uns eine Funkenstrecke, die mit einem bestimmten Wert von Druck p und Schlagweite L gezündet wird. Wir wollen nun die Zündfeldstärke absenken. Das läßt sich nach der zugrundegelegten Theorie auf zweierlei Weise erzielen: Einmal dadurch, daß wir beispielsweise bei festgehaltenem Druck und unter Beibehaltung der Homogenität des Feldes die Schlagweite vergrößern, und zweitens dadurch, daß wir bei festgehaltenem Druck und festgehaltener Schlagweite zu einem durch positive Raumladung verzerrtem Feld übergehen. In beiden Fällen haben wir statt des Ausgangszündfeldes E_0 ein um einen Betrag dE verringertes Feld. Die Auswirkung der beiden Feldänderungen auf das lichtelektrische γ_a ist bezüglich der Photonenerzeugung bei beiden Feldänderungen dieselbe. Das Anodenfeld ist in beiden Fällen geschwächt und da es bei lichtelektrischer Rückwirkung im wesentlichen auf die Anodenfeldstärke ankommt, so ist die für die Photonenerzeugung maßgebliche Funktion ε/α bei einer geringeren Feldstärke zu nehmen, d. h. die Photonenerzeugung steigt in beiden Fällen an (vgl. Fig. 11, gestrichelte Kurve etwa in der Umgebung von 25 Volt/cm Torr). Anders ist es mit der Absorption. Die Feldänderung dE hat natürlich nur dann eine Vergrößerung der Absorption zur Folge, wenn wir zwischen Kathode und Anode eine größere Gasmenge unterbringen. Verändern wir dagegen das Feld durch eine Feldverzerrung bei konstantem Produkt pL , so ändert sich die Absorption nicht. Das drückt sich formal aus nach der Gleichung:

$$\frac{d\gamma_a}{dE} = \sigma\eta \frac{d \frac{\varepsilon}{\alpha - k}}{dE} e^{-k_0 p L} + \sigma\eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} \frac{d e^{-k_0 p L}}{dE}. \quad (25)$$

Ändert man im homogenen Feld Druck und Schlagweite, so sind beide Terme von Null verschieden; läßt man Druck und Schlagweite konstant und senkt das Zündfeld durch Anbringung einer Raumladung, so wird der zweite Term Null und man erhält als Resultat für die Absenkungskonstante die Gleichung (23). Es ist also bei der lichtelektrischen Theorie in der Umgebung des relativen Maximums der gemessenen γ -Kurve ohne weiteres

eine Änderung des Vorzeichens der Tangente von γ möglich, ohne daß dadurch der Theorie in der Deutung der Zündspannungssenkung eine Schwierigkeit erwächst.

Anders ist die Sachlage bei größeren Weglängenspannungen. (Bereich großer E/p , monotoner Anstieg der gemessenen γ -Kurve.) Wir haben bisher mit erstens monoton absinkendem ε/α und mit zweitens feldunabhängiger Ausbeute η gerechnet. Die erste dieser Voraussetzungen ist im Bereich großer E/p -Werte nicht mehr gesichert, die zweite lassen wir fallen. Dann ergibt sich für die Änderung von γ_a bei einer kleinen Feldänderung dE :

$$\frac{d\gamma_a}{dE} = \sigma \frac{d\eta}{dE} \frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-k_0 p L} + \sigma \eta \frac{d \frac{\varepsilon}{\alpha - k}}{dE} e^{-k_0 p L} + \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} \frac{d e^{-k_0 p L}}{dE} \quad (26)$$

η ist die lichtelektrische Ausbeute an der Kathode. Feldverzerrung erhöht das Kathodenfeld; $d\eta/dE$ wächst mit zunehmender Bestrahlung ($\frac{d\eta}{dE} = \frac{d\eta}{dE_K}$). Solange man also den monotonen Anstieg von γ bei größeren (E/p) lediglich durch die Frequenzabhängigkeit von η deutet, erwächst der Theorie keine Schwierigkeit.

Sollte dagegen der stark ansteigende Verlauf von γ wesentlich dadurch bedingt sein, daß das Verhältnis von Anregung zu Ionisierung bei großen (E/p)-Werten nicht mehr absinkt, sondern wieder ansteigt, so müßte der zweite Term in Gl. (26) negativ, infolgedessen auch S_e bzw. S_d hier negativ und damit K nach Gl. (23) imaginär werden, so daß die Theorie ihre Zuverlässigkeit verlieren würde.

9. *Absenkungskonstante und das Produkt ($p \cdot L$).* Wir stellen jetzt die Frage, ob sich für die Absenkungskonstante nicht ähnlich wie bei der Zündspannung nach Paschen eine *Abhängigkeit von Produkt aus Druck p und Schlagweite L* feststellen läßt. Bei Kenntnis des Erfahrungsmaterials wird man diese Frage sofort verneinen, denn es ist bekannt, daß Druckänderung um das Tausendfache die relative Absenkung $\Delta U/U$ etwa bei Bestrahlung mit Hg-Bogenlicht nicht aus dem Bereich von Promille oder einigen Prozent herausbringt, während sich innerhalb dieses Bereichs die Veränderung der Schlagweite wesentlich stärker auswirkt. Das bestätigen auch unsere Experimente (Abschnitt 6).

Man kann aber weiter fragen, ob die vermutete, für die Absenkung charakteristische Funktion von (pL) nicht etwa durch Abspaltung eines die starke L -Abhängigkeit berücksichtigenden Faktors gefunden werden kann. Das ist bei den beiden hier näher herangezogenen Theorien tatsächlich

der Fall. Die lichtelektrische Theorie liefert für die Absenkungskonstante die Gleichung (23). Für die Absättigungsstromdichte ist dabei zu setzen:

$$i_a = \frac{E v}{4 \pi L}, \quad (27)$$

wo v die Ionengeschwindigkeit bedeutet. Sie ist von der Feldstärke abhängig. Unsere E/p -Werte liegen zwischen 23 und 60 Volt/cmTorr; es ist also mit einer über die Gastemperatur erhöhten Iontemperatur nicht zu rechnen. Wir setzen somit

$$v = b E; b = b_0/p, \quad (28)$$

wo b die Ionenbeweglichkeit beim Druck p und b_0 die Ionenbeweglichkeit bei $p = 1$ Torr bedeutet. Wir bilden nun den Quotienten aus der Absenkungskonstanten K und der Schlagweite L unter Berücksichtigung von (27) und (28)

$$\frac{K}{L} = \frac{2}{\alpha L S_\alpha - S_\delta} \sqrt{\frac{2\pi}{b_0} \cdot \frac{g e^{\alpha L}}{(p L) (E/p)^2} \cdot S_\delta}. \quad (29)$$

Hätten wir (was einer über die Gastemperatur erhöhten Iontemperatur entsprechen würde) für die Geschwindigkeit der Ionen

$$v = b' \sqrt{E} \quad (30)$$

gesetzt, so käme im Nenner von Gleichung (31) statt $(E/p)^2$ der Ausdruck $(E/p)^{3/2}$.

Die Funktionen αL , g , S_α und S_δ sind reine Zahlenfunktionen; die dimensionierte Größe b_0 hat eine für ein gegebenes Gas unveränderliche Maßzahl. Nach der Theorie sind bei der Berechnung von K nach Gleichung (29) die Werte des unverzerrten Feldes zugrunde zu legen. Es ist also $E/p = U/p L$ eine Funktion von $p L$. *Es ergibt sich damit das Resultat, daß K/L nur noch vom Produkt von $p L$ abhängt.*

Das gleiche Resultat ergibt sich auch, wenn wir die Theorie mit positiver Oberflächenionisierung zugrunde legen. Eine theoretisch gleichwertige Gleichung kommt für $K p$, wenn wir (29) links und rechts mit $p L$ multiplizieren.

Der Sinn dieser Gleichungen wird deutlich, wenn wir sie allgemeiner aus zwei gleichzeitig geltenden Forderungen ableiten:

- A. Es soll gelten $\Delta U/U = K \sqrt{i_F}$.
 B. Es sollen die Ähnlichkeitsgesetze gelten. (31)

Da die Stromdichte sich nach B. mit dem Quadrat des Druckes umrechnet, so schreibt man mit $i_F = i_{F_0} \cdot p^2$ und mit A.

$$\frac{\Delta U}{U} = K \cdot p \sqrt{i_{F_0}} = \frac{K}{L} p L \sqrt{i_{F_0}} \quad (32)$$

und wieder nach B.

$$K \cdot p = \varphi(pL); \quad \frac{K}{L} = f(pL); \quad \varphi = (pL) \cdot f. \quad (33)$$

Die Gleichungen (33) sind demnach charakteristisch für alle möglichen Theorien, die die Bedingungen (31) erfüllen.

Für die lichtelektrische Theorie haben wir die Funktion $K/L = f(pL)$ in Fig. 16 aufgetragen, und zwar (ausgezogen) mit den α -Werten von Ayres

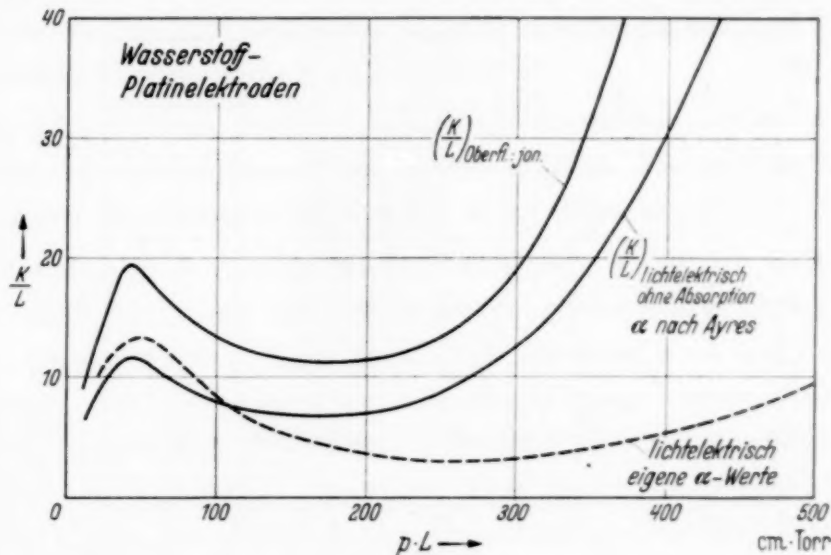


Fig. 16. Berechnete Kurven $\frac{K}{L} = f(pL)$. Ordinaten in 10^{-3} CGS.

und (gestrichelt) mit unseren eigenen α -Werten. Die Theorie mit Oberflächenionisierung liefert einen ähnlichen Verlauf, wie aus der mit Ayres'schem α eingezeichneten Kurve in Fig. 16 zu entnehmen ist. (Hier ist ein monoton ansteigendes γ nach Gleichung (4) vorausgesetzt.

Fig. 16 und die Gleichungen (33) geben wieder, was wir theoretisch über die Zündspannungssenkung aussagen können, soweit die Absenkungskonstante K , also die Rückwirkung, betroffen ist. Wir vergleichen diese Aussagen mit dem Experiment (Fig. 13).

Die Größenordnung wird von der Theorie richtig getroffen. In den übrigen in Betracht kommenden Punkten kann aber von einer Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie nicht gesprochen werden.

Zunächst hat jede einzelne der gemessenen Kurven einen qualitativ anderen Verlauf als die theoretische Kurve. Wesentlicher aber ist die Frage nach der Gültigkeit der Beziehungen (33). Danach müßten die drei Kurven der Fig. 13 in eine einzige Kurve zusammenfallen. Das ist auch nicht annähernd der Fall (vgl. auch Fig. 17). Diese Feststellung führt wegen der Allgemeinheit der Forderung (33) zu Konsequenzen grundsätzlicher Art (vgl. den folgenden Abschnitt).

Die Betrachtung der experimentell gemessenen Kurven von Fig. 13 führt zu dem Versuch, alle Meßwerte K/L für die drei Drucke zunächst ohne Rücksicht auf irgendwelche theoretischen Vorstellungen in Abhängigkeit von L allein aufzutragen [oder etwa auch die entsprechende Funktion $K = K(L)$]. Das ist in Fig. 17 geschehen. Es ist nicht geradezu so, daß alle Meßpunkte für alle Drucke im Rahmen der Meßgenauigkeit durch eine

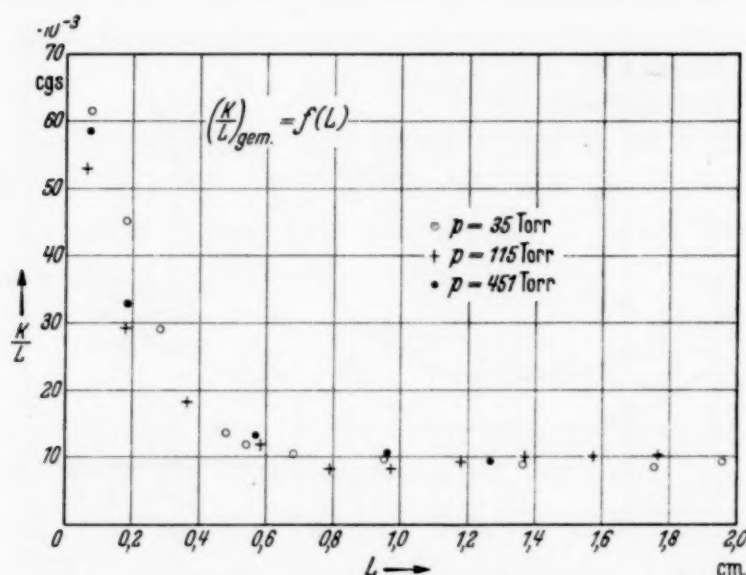


Fig. 17. Gemessene Werte (K/L) als Funktion von L .

einzigste Kurve dargestellt werden könnten. Aber der Vergleich der Fig. 13 und 17 zeigt, daß die Zusammenfassung der Meßresultate in Fig. 17 der Wirklichkeit näher kommt als die Forderung, daß (K/L) eine Funktion von (pL) sei. Die Druckabhängigkeit muß also noch stärker zurücktreten, als das in den bekannten Theorien der Fall ist.

10. Folgerungen.

Wir stellen unsere bisherigen Ergebnisse kurz zusammen und ziehen daraus Folgerungen.

a) „Unbestrahlte“ Zündung (*Fremdstrom Null*). Die Zündspannungskurve der „unbestrahlten“ Zündung gehorcht den Ähnlichkeitsgesetzen (Paschens Gesetz). Dem wird die lichtelektrische Theorie gerecht, wie man an Hand der Gleichgewichtsbedingung Gleichung (8) übersieht. Die lichtelektrische Theorie kann sodann den Verlauf der gemessenen γ -Kurve in seiner ganzen Erstreckung zumindest qualitativ deuten: Der absinkende Verlauf von ε/α bei kleinen E/p führt zusammen mit der Absorption zum Verständnis des relativen Maximums. Die Zunahme der Intensität höherer

Frequenzen mit wachsender Weglängenspannung $E\lambda$ und der damit verknüpfte Anstieg der photoelektrischen Ausbeute η an der Kathode und vielleicht auch der Anstieg von ε/α mit wachsendem E/p im Bereich höherer Weglängenspannungen erklären zwanglos den sich anschließenden monotonen Anstieg der γ -Kurve. Auch der größenordnungsmäßige Wert von γ_a , der sich mit der lichtelektrischen Theorie ergibt, paßt befriedigend mit dem gemessenen γ zusammen. Irgendeine Schwierigkeit grundsätzlicher Art gibt es also für die lichtelektrische Theorie, solange sie sich auf den Fall der „unbestrahlten“ Zündung beschränkt, nicht.

Die Theorie mit positiver Oberflächenionisierung kann das relative Maximum der gemessenen γ -Kurve nicht erklären. Der ansteigende Verlauf bei größeren E/p -Werten bereitet ihr keine Schwierigkeit.

Wir haben gute Gründe anzunehmen, daß, so gut die lichtelektrische Theorie auch schon für sich allein unsere gemessene γ -Kurve (qualitativ und der Größenordnung nach) deutet, die Zündung doch nicht (ganz) ohne Mitwirkung der positiven Oberflächenionisierung zustandekommt. Insbesondere bei größeren E/p (kleinen Drucken und Schlagweiten) sollte sie mitbestimmend eingreifen. Versuche über die Aufbauzeiten der Glimmentladung¹⁾ haben gezeigt, daß in der Umgebung des Durchschlagsminimums, also bei sehr großen E/p , die photoelektrische Rückwirkung allein viel zu kurze Aufbauzeiten ergibt²⁾. Auch wenn Photonen und positive Ionen vereint zum Zustandebringen der Instabilität beitragen, so bestimmen die Ionen das Tempo. Das gilt auch dann noch, wenn die Ionen nur zu einem kleinen Teil beitragen³⁾. Im gleichen Bereich großer E/p ist gezeigt worden⁴⁾, daß bei Wasserstoff die lichtelektrische Rückwirkung allein nicht (ganz) ausreicht und daß eine weitere Rückwirkung hinzutreten muß. Gerade in diesem Bereich haben wir aber nach unserer Messung einen starken Anstieg der γ -Funktion, d. h. einen Verlauf, zu dem lichtelektrische und positive Rückwirkung ohne weiteres beide beitragen können. Im Bereich kleiner E/p dagegen (Weitdurchschlag) sollte nach unseren Ergebnissen die lichtelektrische Rückwirkung den Vorgang im wesentlichen allein beherrschen. Das stimmt mit den zahlreichen Erfahrungen gut überein, wonach bei hohen Drucken und großen Schlagweiten die Zündung ein explosionsartig mit unerhörter Schnelligkeit verlaufender Vorgang ist. Rückwirkung mit Photonen würde darin keine Schwierigkeiten finden. In der Umgebung des

¹⁾ M. Steenbeck, *Naturwissensch.* **17**, 981, 1929. — ²⁾ Vgl. auch R. Schade, *ZS. f. Phys.* **104**, 487, 1937. — ³⁾ Nach einer frdl. Mitteilung von Herrn Steenbeck. Vgl. auch A. v. Engel und M. Steenbeck, *Gasentladungen* **2**, 185 ff. — ⁴⁾ H. Costa, *ZS. f. Phys.* **113**, 531, 1939.

Durchschlagsminimums geht im Gegensatz dazu der Übergang in die Glimmentladung sanft und langsam vor sich. Auf diesen Unterschied ist schon früher hingewiesen worden ¹⁾.

Zusammenfassend werden wir also sagen: Für die „unbestrahlte“ Zündung in Wasserstoff ist bei kleinen Werten von E/p (bis etwa 40 Volt pro cm Torr) die lichtelektrische Rückwirkung praktisch allein wesentlich. Mit wachsendem E/p (sinkendem pL) tritt die positive Oberflächenionisierung nicht mehr gänzlich zurück. In der Umgebung des Durchschlagsminimums ist sie für den Zündvorgang zum mindesten in seinem zeitlichen Ablauf mitbestimmend.

b) Zündung mit Fremdstrom. Hier ergeben sich sowohl für die Theorie mit Oberflächenionisierung und möglicherweise auch für die lichtelektrische Theorie von vornherein grundsätzliche Schwierigkeiten. Mit positiver Ionisierung kann man die Absenkung im Bereich einer fallenden γ -Kurve grundsätzlich nicht deuten. Mit lichtelektrischer Rückwirkung kann man die Absenkung bei einer ansteigenden γ -Kurve grundsätzlich nicht deuten, wenn der γ -Anstieg durch wachsendes ϵ/α zustandekommen sollte.

Aber abgesehen davon liegt die entscheidende Schwierigkeit für diese Theorien darin, daß sie zu den Forderungen (33) führen, die mit dem Experiment in Widerspruch stehen. Der gleichen grundsätzlichen Schwierigkeit müssen alle möglichen Theorien begegnen, die das erfahrungsgemäß gut bestätigte Wurzelgesetz liefern und die gleichzeitig ausschließlich Prozesse voraussetzen, welche mit der Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze verträglich sind.

In die Reihe dieser Prozesse gehören ²⁾: Ionisierung durch Elektronen im Einzelstoß, Bewegung von Ladungsträgern durch elektrische Felder und durch Diffusion, Anlagerung von Elektronen an neutrale Gasmoleküle; Wiedervereinigung von Ionen mit Ionen im Volumen bei hohen Drucken; Anregungs- und Ionisierungsprozesse bei Fremdlicht, wenn sich die Lichtstromdichten mit $1/a^2$ (a = Abstand von der Lichtquelle) ändern; ebenso bei Eigenlicht, solange dieses nicht durch stufenweise Anregung oder als Rekombinationsleuchten entsteht; Abführung elektrischer Teilchen durch das Feld an die Elektroden oder durch Diffusion auf die Wände (wo sie rekombinieren); photoelektrische Oberflächenionisation; Oberflächenstoßionisation durch Ionen; Ionisation an Elektroden durch andiffundierende metastabile Atome. Alle diese Prozesse können natürlich in einer Theorie der Zündspannungssenkung verwendet werden, aber nicht ausschließlich. Wir müssen zu anderen Schlagweiten- und Druckabhängigkeiten

¹⁾ W. Rogowski und W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **27**, 743, 1933. —

²⁾ Vgl. z. B. A. v. Engel und M. Steenbeck, Gasentladungen **2**. Berlin 1934.

kommen. Eine Möglichkeit dazu bietet sich, wenn man Elementarprozesse heranzieht, die mit Bezug auf die Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze unzulässig sind. Hierher gehören:

Stufenweise Ionisierung über angeregte, insbesondere metastabile Zustände¹⁾. Anregungs- und Ionisierungsprozesse durch Eigenphotonen der Entladung, wenn das Eigenlicht durch stufenweise Anregung oder als Rekombinationsleuchten entsteht. Ionisierung durch Stöße zweiter Art in einem leicht ionisierbaren Zusatzgas, wenn der Prozentgehalt des Zusatzgases nicht konstant, beispielsweise von irgendwelchen Entladungsparametern abhängig ist.

Bei dem Versuch einer neuen Theorie werden wir also erstens einen oder einige dieser Prozesse in Betracht ziehen müssen. Zweitens wird man, wie man eine Theorie im einzelnen auch annehmen will, sowohl für die Zündung mit Fremdstrom Null wie auch für die Zündung mit nennenswertem Fremdstrom die Wirkung des Eigenlichtes der Entladung in irgendeiner Form als entscheidenden Faktor beibehalten wollen. Drittens nehmen wir noch hinzu, daß metastabile Zustände für die Deutung der Rückwirkung bei Wasserstoff ausscheiden.

Mit diesen drei Bedingungen sind die Möglichkeiten so stark eingeschränkt, daß wir versuchen können, uns eine Vorstellung vom Zündvorgang zu machen, deren Begründung also zunächst im Ausschluß der übrigen noch in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten zu sehen ist. Den Bereich, auf den sich diese Vorstellung beziehen soll, betrachten wir als durch die Gültigkeit des Wurzelgesetzes und der Ungültigkeit unserer Ähnlichkeitsbedingung (33) definiert.

Da metastabile Zustände ausscheiden, brauchen wir einen besonderen Mechanismus, der angeregten Zuständen eine ausreichende Lebensdauer verleiht oder sie genügend anreichert; ohne einen solchen kann man mit stufenweiser Anregung und Ionisierung, Stößen zweiter Art, Rekombinationsleuchten usw. im dunklen Vorstrom nicht in ausreichendem Ausmaß rechnen. Es besteht die Möglichkeit, daß hier die eingefangene Resonanzstrahlung einen Ausweg bietet.

Wir wollen also ins Auge fassen, daß auch im Eigenlicht der Wasserstoffdunkelentladung der Resonanzstrahlung eine besondere Bedeutung zukommen wird. Man weiß, daß die Photonen dieser Strahlung von den neutralen Molekeln stark absorbiert und von Molekül zu Molekül im Gas weitergereicht werden, so daß die Anregungsenergie, die aus der Elektronen-

¹⁾ Stufenionisierung über metastabile Zustände ist zur Deutung der Absenkung in Edelgasen zuerst von R. Schade (ZS. f. Phys. **108**, 353, 1938) herangezogen worden. Vgl. dazu auch: W. Rogowski, ebenda **115**, 257, 1940.

lawine stammt, eingefangen bleibt und für Stufenprozesse zur Verfügung ist. Wird der Fremdstrom größer, so steigen, wie die Kurven des dunklen Vorstromes für verschiedene Fremdströme auch experimentell demonstrieren, die Ströme vor der Zündung außerordentlich stark an. Damit sollten wir durch die Wirkung der nun auch sehr verstärkten Resonanzstrahlung eine merkliche Konzentration von Atomen oder Molekülen im Gas haben, die sich auf dem Resonanzniveau befinden. Die Elektronen der Elektronenlawine finden dann zur Ionisierung ein Gas vor, dem ein leichter ionisierbares Gas in merklicher Menge beigemischt ist, dessen Anteil vom Strom abhängt. Es führt also die Verstärkung der eingefangenen Resonanzstrahlung im Gasvolumen zunächst zu einer Begünstigung der Elektronenionisierung (α -Änderung). Auf dem gleichen Wege tritt auch eine Änderung der Anregung ein (ε -Änderung). ε und α werden aber zusammen auch hier für die Funktion γ maßgeblich werden, also ihre Änderungen auch eine γ -Änderung bedeuten. Als weitere Rückwirkung kann die durch Stöße zweiter Art eine wesentliche Rolle spielen. Ob von diesen Prozessen bei Wasserstoff der eine oder andere allein für die Rückwirkung entscheidend ist, während die übrigen zurücktreten, bedarf einer besonderen Untersuchung. Ebenso die Frage nach einem möglichen Einfluß der Raumladung.

Unsere Vorstellungen beziehen sich zunächst auf Wasserstoff. Man kann aber damit rechnen, daß sie auch für andere Gase von Bedeutung sind.

Sollte sich der skizzierte Mechanismus als brauchbar erweisen und die quantitative Durchführung, was man erwarten kann, wieder zu den Wurzelgesetzen für Zündstrom und Zündspannungssenkung führen, so werden sich andere Ausdrücke für die Konstanten C und K dieser Gesetze ergeben, insbesondere mit zumindest *anderen* Abhängigkeiten dieser Konstanten von Druck und Schlagweite. Der Vergleich mit den schon bekannten Erfahrungstatsachen muß dann lehren, ob die vorgeschlagene Deutung der gemessenen Gesetzmäßigkeiten durch Berücksichtigung von Stößen zweiter Art und von stufenweiser Anregung und Ionisierung über Moleküle auf dem Resonanzniveau imstande ist, der Erfahrung gerecht zu werden. Auch die unmittelbare experimentelle Prüfung der Frage nach einer wesentlichen Mitwirkung der Resonanzstrahlung erscheint möglich und es ist ein Versuch zu ihrer Klärung in Angriff genommen.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule, der Helmholtz-Gesellschaft sowie der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Intensitätsverteilung in den Quartett-Dublett-Banden. I.

Von A. Budó und I. Kovács in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1940.)

Mit Hilfe der für ein drei Elektronen enthaltendes Molekülmodell aufgestellten Eigenfunktionen wird die Intensitätsverteilung in den sämtlichen Zweigen der Interkombinationsbanden $4\Sigma^{\pm} - 2\Sigma^{\pm}$, $4\Sigma^{+} - 2\Sigma^{+}$, $4\Sigma - 2\Sigma^{\mp}$, $4\Sigma - 2\Pi(a)$, $4\Sigma - 2\Pi(b)$ berechnet.

In einer früheren Arbeit wurde die Rotationsstruktur von $4\Sigma - 4\Pi$ -Banden angegeben und die Intensitätsverteilung in ihren Zweigen berechnet¹⁾. Bald darauf hat die Rotationsanalyse von Banden des sogenannten ersten negativen Systems des O_2^+ -Moleküls die Existenz solcher Banden gezeigt²⁾. Da andererseits $2\Pi - 2\Pi$ -Übergänge im Spektrum von O_2^+ schon früher gefunden wurden³⁾, kann man auch Übergänge zwischen Quartett- und Dublett-Termen, d. h. das Auftreten von Interkombinationsbanden von komplizierter Struktur und unbekannter Intensitätsverteilung erwarten. Wir behandeln in dieser Arbeit den Fall, in dem der Quartetterm ein Σ -Term ist, d. h. wir betrachten die Intensitätsverteilung in den $4\Sigma - 2\Sigma$ - und $4\Sigma - 2\Pi$ -Banden, während die entsprechenden Formeln für $4\Pi - 2\Sigma$ - und $4\Pi - 2\Pi$ -Übergänge in einer folgenden Arbeit gegeben werden.

1. $4\Sigma - 2\Sigma$ -Übergänge. Da ähnliche Rechnungen schon durchgeführt worden sind⁴⁾, wollen wir das Verfahren nur kurz andeuten. Es handelt sich um die Berechnung von Ausdrücken der Form

$$z_b(4\Sigma_i; 2\Sigma_k) = \int \psi_b^*(4\Sigma_i) z \psi_b(2\Sigma_k) d\tau, \quad (1)$$

deren dreifaches Quadrat, über M summiert, die Intensitäten (abgesehen von dem Boltzmann-Faktor) ergibt. Da die wirklich vorkommenden Σ -Terme dem Hundschen Fall b angehören, bedeuten hier $\psi_b(4\Sigma_i)$ und $\psi_b(2\Sigma_k)$ ($i = 1$ bis 4 , $k = 2, 3$) die Eigenfunktionen für die einzelnen Termkomponenten, die durch $K = J - 3/2, J - 1/2, J + 1/2, J + 3/2$ zu unterscheiden sind. Die Eigenfunktionen ψ_b des Falles b setzen sich aber linear aus den Eigenfunktionen des Falles a zusammen, die leichter aufzustellen sind. Dementsprechend gehen wir von den letzteren Eigenfunktionen ψ_a aus, berechnen die Matrixelemente

$$z_a(4\Sigma; 2\Sigma) = \int \psi_a^*(4\Sigma) z \psi_a(2\Sigma) d\tau \quad (2)$$

¹⁾ A. Budó, ZS. f. Phys. **105**, 73, 1937. — ²⁾ T. E. Nevin, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **237**, 471, 1938. — ³⁾ D. S. Stevens, Phys. Rev. **38**, 1292, 1931; L. Bozóky, ZS. f. Phys. **104**, 275, 1937. — ⁴⁾ R. Schlapp, Phys. Rev. **39**, 806, 1932; A. Budó, I. Kovács, ZS. f. Phys. **109**, 393, 1938; **111**, 633, 1939; I. Kovács, ebenda **111**, 640, 1939.

und erhalten nachher die gesuchten Amplituden z_b in (1) durch eine mit entsprechenden Matrizen durchgeführte Transformation von z_a .

Die Eigenfunktionen ψ_a lassen sich in einer Näherung, mit der die Wellengleichung des zweiatomigen Moleküls separierbar ist, als Produkte von drei Funktionen darstellen:

$$\psi_a = \Phi R u. \quad (3)$$

unter denen der die Elektronenkoordinaten enthaltende Teil Φ mittels einer Störungsrechnung zu erhalten ist. Als Ausgangsfunktionen für das Störungsverfahren müssen Näherungsfunktionen Φ_0 vorhanden sein. Zur Festlegung der letzteren legen wir ein Modell mit drei Elektronen zugrunde, deren Eigenfunktionen (in Zylinderkoordinaten ϱ, ζ, φ) durch

$$p_i = \bar{p}(i) e^{i\lambda_1 \varphi_i}, \quad q_k = \bar{q}(k) e^{i\lambda_2 \varphi_k}, \quad r_l = \bar{r}(l) e^{i\lambda_3 \varphi_l}. \quad (4)$$

gegeben sein sollen. Der Index bzw. das Argument i soll hier sowie in den Spinkoordinaten α_i, β_i andeuten, daß sich das i -te Elektron in dem betreffenden Zustand befindet. Die Funktionen p, q, r (und α, β) seien auf 1 normiert. Zur Bestimmung von Φ_0 müssen wir aus Produkten wie z. B. $p_i q_k r_l \alpha_i \alpha_k \beta_l$ solche Linearkombinationen bilden, die in allen drei Elektronen antisymmetrisch sind¹⁾. Man verifiziert leicht, daß die folgenden Funktionen dieser Forderung genügen und zugleich normiert sind:

a) Quartettzustände ($S = 3/2$):

$$\left. \begin{aligned} \Sigma = \frac{3}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} U \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3, \\ \Sigma = \frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{18}} U (\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_1), \\ \Sigma = -\frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{18}} U (\beta_1 \beta_2 \alpha_3 + \beta_1 \beta_3 \alpha_2 + \beta_2 \beta_3 \alpha_1), \\ \Sigma = -\frac{3}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} U \beta_1 \beta_2 \beta_3; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

b) Dublettzustände ($S = 1/2$):

$$\left. \begin{aligned} \Sigma = \frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(p_1 q_2 r_3 + p_2 q_1 r_3) (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \alpha_3 - \\ &\quad - (p_1 q_3 r_2 + p_3 q_1 r_2) (\alpha_1 \beta_3 - \alpha_3 \beta_1) \alpha_2 + \\ &\quad + (p_2 q_3 r_1 + p_3 q_2 r_1) (\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2) \alpha_1], \\ \Sigma = -\frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(p_1 q_2 r_3 + p_2 q_1 r_3) (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \beta_3 - \\ &\quad - (p_1 q_3 r_2 + p_3 q_1 r_2) (\alpha_1 \beta_3 - \alpha_3 \beta_1) \beta_2 + \\ &\quad + (p_2 q_3 r_1 + p_3 q_2 r_1) (\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2) \beta_1]. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

¹⁾ Über die Bildung solcher Kombinationen vgl. z. B. E. Fues, Einführung in die Quantenmechanik, S. 165ff. Leipzig 1935.

Dabei ist

$$U = p_1 q_2 r_3 - p_2 q_1 r_3 + p_2 q_3 r_1 - p_1 q_3 r_2 + p_3 q_1 r_2 - p_3 q_2 r_1, \quad (5a)$$

während die Summe $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ der Quantenzahl des betreffenden Molekülterms gleichzusetzen ist. Bei Σ -Termen sind die reellen und imaginären Teile der obigen Ausdrücke für sich Eigenfunktionen, die den Σ^+ - oder Σ^- -Termen entsprechen [d. h. sie bleiben bei Spiegelung an einer durch die Kernverbindungsline gehenden Ebene (Ersetzen von φ durch $-\varphi$) ungeändert bzw. wechseln ihre Vorzeichen].

Mit dem Störungsoperator

$$H_1 = a_1 (l_1 s_1) + a_2 (l_2 s_2) + a_3 (l_3 s_3),$$

der die Bahn-Spin-Wechselwirkungen der einzelnen Elektronen in Betracht zieht, ergeben sich für die gestörten Eigenfunktionen die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} \Phi(4\Sigma_{3/2}) &= \Phi_0(4\Sigma_{3/2}) + g_1 \Phi_0(2\Pi_{3/2}) + g_2 \Phi_0(4\Pi_{3/2}), \\ \Phi(2\Sigma_{1/2}) &= \Phi_0(2\Sigma_{1/2}) + h_1 \Phi_0(2\Pi_{1/2}) + h_2 \Phi_0(4\Sigma_{1/2}) + h_3 \Phi_0(4\Pi_{1/2}) \\ &\quad + h_4 \Phi_0(4\Pi'_{1/2}). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Analoge Formeln gelten für die übrigen Komponenten der Quartett- bzw. Dublettzustände (Π' bedeutet einen Term mit $\Lambda = -1$). Dabei sind die Koeffizienten g, h usw. durch Gleichungen wie z. B.

$$g_1 = \frac{\int \Phi_0^*(2\Pi_{3/2}) H_1 \Phi_0(4\Sigma_{3/2}) d\tau}{W(4\Sigma_{3/2}) - W(2\Pi_{3/2})} \quad (8)$$

usw. gegeben, in denen das Integral auch die Summation über die Spinkoordinaten enthält.

Beachten wir, daß zwischen der z -Koordinate im raumfesten und den η, ζ Koordinaten im molekülfesten System die Beziehung $z = \eta \sin \vartheta + \zeta \cos \vartheta$ besteht (ϑ und ω seien die Winkel, die die gegenseitige Lage der zwei Systeme beschreiben), so ergibt sich auf Grund der Gleichungen (2), (3) und (7):

$$\begin{aligned} z_a(4\Sigma_{3/2}, J, M; 2\Sigma_{1/2}, J', M) &= \left[h_4 \int \Phi_0^*(4\Sigma_{3/2}) \eta \Phi_0(4\Pi'_{1/2}) d\tau \right. \\ &\quad \left. + g_1^* \int \Phi_0^*(2\Pi_{3/2}) \eta \Phi_0(2\Sigma_{1/2}) d\tau \right] \int u_{J3/2M}^* u_{J'1/2M} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\omega. \end{aligned} \quad (9)$$

Es ist ferner

$$\begin{aligned} z_a(4\Sigma_{1/2}, J, M; 2\Sigma_{1/2}, J', M) &= \left[h_2 \int \Phi_0^*(4\Sigma_{1/2}) \zeta \Phi_0(4\Sigma_{1/2}) d\tau \right. \\ &\quad \left. + g_2^* \int \Phi_0^*(2\Sigma_{1/2}) \zeta \Phi_0(2\Sigma_{1/2}) d\tau \right] \int u_{J1/2M}^* u_{J'1/2M} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\omega, \\ z_a(4\Sigma_{-1/2}, J, M; 2\Sigma_{1/2}, J', M) &= \left[h_3 \int \Phi_0^*(4\Sigma_{-1/2}) \eta \Phi_0(4\Pi_{1/2}) d\tau \right. \\ &\quad \left. + g_1''^* \int \Phi_0^*(2\Pi'_{1/2}) \eta \Phi_0(2\Sigma_{1/2}) d\tau \right] \int u_{J-1/2M}^* u_{J'1/2M} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\omega. \end{aligned}$$

Tabelle 1. Intensitätsverteilung in den $4\Sigma - 2\Sigma$ -Banden.

Zweige	$4\Sigma^{\pm} - 2\Sigma^{\pm}$	$4\Sigma^{\pm} - 2\Sigma^{\mp}$	Zweige	$4\Sigma^{\pm} - 2\Sigma^{\pm}$	$4\Sigma^{\pm} - 2\Sigma^{\mp}$
$^oP_{12}$	0	$\frac{3(J-\frac{3}{2})(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{4(J-1)J} [4A_1^2 + A_2^2]$	$^NP_{13}$	0	0
$^oQ_{12}$	$\frac{6(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+1)}{J^2} A_1^2$	0	$^oQ_{13}$	0	$\frac{3(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{8J^2(J+1)} [4A_1^2 + A_2^2]$
$^oR_{22}$	0	$\frac{3(J+\frac{3}{2})}{4(J+1)^2} [4A_1^2(J+\frac{3}{2})^2 + A_2^2(J+\frac{1}{2})^2]$	$^oP_{13}$	$\frac{3(J+\frac{3}{2})}{(J+1)^2} A_1^2$	0
$^oP_{22}$	$\frac{4(J-\frac{3}{2})(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{J^2} A_1^2$	0	$^oP_{23}$	0	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{4J^2} [4A_1^2 + A_2^2]$
$^oQ_{22}$	0	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{8J(J+1)^2} [4A_1^2(4J+5)^2 + A_2^2]$	$^oQ_{23}$	$\frac{2(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+2)^2}{J(J+1)^2} A_1^2$	0
$^oR_{22}$	$\frac{4(J+\frac{3}{2})(J+2)}{J+1} A_1^2$	0	$^oR_{23}$	0	$\frac{J+\frac{3}{2}}{4(J+1)(J+2)} [4A_1^2(J+\frac{7}{2})^2 + A_2^2(J+\frac{1}{2})^2]$
$^oP_{32}$	0	$\frac{J-\frac{1}{2}}{4(J-1)J} [4A_1^2(J+\frac{5}{2})^2 + A_2^2(J+\frac{1}{2})^2]$	$^oP_{33}$	$\frac{4(J-\frac{1}{2})(J-1)}{J} A_1^2$	0
$^oQ_{32}$	$\frac{2(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})(J-1)^2}{J^2(J+1)} A_1^2$	0	$^oQ_{33}$	0	$\frac{(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{8J^2(J+1)} [4A_1^2(4J-1)^2 + A_2^2]$
$^oR_{32}$	0	$\frac{(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)^2} [4A_1^2 + A_2^2]$	$^oR_{33}$	$\frac{4(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})(J+\frac{5}{2})}{(J+1)^2} A_1^2$	0
$^oP_{42}$	$\frac{3(J-\frac{1}{2})}{J^2} A_1^2$	0	$^oP_{43}$	0	$\frac{3(J-\frac{1}{2})}{4J^2} [4A_1^2(J-\frac{1}{2})^2 + A_2^2(J+\frac{1}{2})^2]$
$^oQ_{42}$	0	$\frac{3(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{8J(J+1)^2} [4A_1^2 + A_2^2]$	$^oQ_{43}$	$\frac{6(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})J}{(J+1)^2} A_1^2$	0
$^oR_{42}$	0	0	$^oR_{43}$	0	$\frac{3(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)(J+2)} [4A_1^2 + A_2^2]$

Tabelle 2. Intensitätsverteilung in den $4\Sigma - 2\Pi(a)$ -Banden.

Zweige		$4\Sigma - 2\Pi(a)$		Zweige		$4\Sigma - 2\Pi(a)$	
$2\Pi_{norm}$	$2\Pi_{inv}$			$2\Pi_{norm}$	$2\Pi_{inv}$		
$0P_{13}$	NP_{13}	$\frac{3(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4(J - 1)J} [B_1 - B_2]^2$	$\frac{3(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4(J - 1)J} [B_1 - B_2]^2$	NP_{13}	$0P_{12}$	$\frac{3(J - \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4(J - 1)J} [B_1 - B_2]^2$	$\frac{3(J - \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4(J - 1)J} [B_1 - B_2]^2$
PQ_{12}	$0Q_{13}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J^2(J + 1)} [B_1 + 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J^2(J + 1)} [B_1 + 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$0Q_{13}$	PQ_{12}	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J^2(J + 1)} [3B_1 + 2B_2(J - \frac{1}{2})]^2$	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J^2(J + 1)} [3B_1 + 2B_2(J - \frac{1}{2})]^2$
QR_{12}	PR_{13}	$\frac{3(J + \frac{1}{2})^2(J + \frac{3}{2})}{4(J + 1)^2} [B_1 + B_2]^2$	$\frac{3(J + \frac{1}{2})^2(J + \frac{3}{2})}{4(J + 1)^2} [B_1 + B_2]^2$	PR_{13}	QR_{12}	$\frac{3(J - \frac{1}{2})}{4(J + 1)^2} [B_1(J + \frac{5}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})}{4(J + 1)^2} [B_1(J + \frac{5}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$
PP_{22}	$0P_{23}$	$\frac{(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4J^2} [B_1 + B_2]^2$	$\frac{(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4J^2} [B_1 + B_2]^2$	$0P_{23}$	PP_{22}	$\frac{(J - \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4J^2} [3B_1 - B_2]^2$	$\frac{(J - \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4J^2} [3B_1 - B_2]^2$
QQ_{22}	PQ_{23}	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J(J + 1)^2} [B_1 - 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J(J + 1)^2} [B_1 - 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	PQ_{23}	QQ_{22}	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J(J + 1)^2} [9B_1 + 2B_2(J - \frac{1}{2})]^2$	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J(J + 1)^2} [9B_1 + 2B_2(J - \frac{1}{2})]^2$
RR_{22}	QR_{23}	$\frac{(J + \frac{1}{2})^2(J + \frac{3}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$	$\frac{(J + \frac{1}{2})^2(J + \frac{3}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$	QR_{23}	RR_{22}	$\frac{J - \frac{1}{2}}{4(J + 1)(J + 2)} [3B_1(J + \frac{5}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{J - \frac{1}{2}}{4(J + 1)(J + 2)} [3B_1(J + \frac{5}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$
QP_{32}	PP_{33}	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4(J - 1)J} [B_1 - B_2]^2$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4(J - 1)J} [B_1 - B_2]^2$	PP_{33}	QP_{32}	$\frac{J + \frac{3}{2}}{4(J - 1)J} [3B_1(J - \frac{3}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{J + \frac{3}{2}}{4(J - 1)J} [3B_1(J - \frac{3}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$
RQ_{32}	$0Q_{33}$	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J^2(J + 1)} [B_1 + 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J^2(J + 1)} [B_1 + 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$0Q_{33}$	RQ_{32}	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J^2(J + 1)} [9B_1 - 2B_2(J + \frac{3}{2})]^2$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J^2(J + 1)} [9B_1 - 2B_2(J + \frac{3}{2})]^2$
SR_{32}	RR_{33}	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)^2} [B_1 + B_2]^2$	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)^2} [B_1 + B_2]^2$	RR_{33}	SR_{32}	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)^2} [3B_1 - B_2]^2$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)^2} [3B_1 - B_2]^2$
RP_{42}	QP_{43}	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4J^2} [B_1 + B_2]^2$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4J^2} [B_1 + B_2]^2$	QP_{43}	RP_{42}	$\frac{3(J + \frac{3}{2})}{4J^2} [B_1(J - \frac{3}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{3(J + \frac{3}{2})}{4J^2} [B_1(J - \frac{3}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$
SQ_{42}	RQ_{43}	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J(J + 1)^2} [B_1 - 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J(J + 1)^2} [B_1 - 2B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	RQ_{43}	SQ_{42}	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J(J + 1)^2} [3B_1 - 2B_2(J + \frac{3}{2})]^2$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J(J + 1)^2} [3B_1 - 2B_2(J + \frac{3}{2})]^2$
TP_{42}	SR_{43}	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$	SR_{43}	TP_{42}	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$

Tabelle 3. Intensitätsverteilung in den $4\Sigma - 2H(b)$ -Banden.

Zweige	$4\Sigma - 2H(b)$	Zweige	$4\Sigma - 2H(b)$
$^N P_{13}$	0	$^O P_{12}$	$\frac{3(J - \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})^3}{2(J - 1)J} [B_1 - B_2]^3$
$^O Q_{13}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4J^2(J + 1)} [B_1 - B_2]^3$	$^P Q_{12}$	$\frac{3(J + 1)}{J^2} [B_1 + B_2(J - \frac{1}{2})]^3$
$^P R_{13}$	$\frac{2(J + 1)^2(J + \frac{1}{2})}{3} [B_1 - B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$^Q R_{12}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{2(J + 1)^2(J + \frac{1}{2})} [B_1(J + \frac{3}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^3$
$^O P_{23}$	$\frac{(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{2J^2} [B_1 - B_2]^3$	$^P P_{22}$	$\frac{J - \frac{3}{2}}{2J^2} [2B_1(J + 1) - B_2]^3$
$^P Q_{23}$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{J(J + 1)^2} [2B_1 + B_2J]^2$	$^Q Q_{22}$	$\frac{1}{4J(J + 1)^2} [B_1(5J + \frac{15}{2}) + B_2(J - \frac{1}{2})]^3$
$^Q R_{23}$	$\frac{J + \frac{1}{2}}{2(J + 1)(J + 2)} [B_1(J - \frac{9}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$^R R_{22}$	$\frac{2(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + 2)}{(J + 1)(J + \frac{1}{2})} B_1^2$
$^P P_{33}$	$\frac{2(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J - 1)}{J(J + \frac{1}{2})} B_1^2$	$^Q P_{32}$	$\frac{1}{2(J - 1)J(J + \frac{1}{2})} [B_1(J^2 - \frac{13}{4}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^3$
$^Q Q_{33}$	$\frac{1}{4J^2(J + 1)} [B_1(5J - \frac{3}{2}) - B_2(J + \frac{3}{2})]^3$	$^R Q_{32}$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{J^2(J + 1)} [2B_1 - B_2(J + 1)]^3$
$^R R_{33}$	$\frac{J + \frac{5}{2}}{2(J + 1)^2} [2B_1J - B_2]^3$	$^S R_{32}$	$\frac{J - \frac{1}{2}(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{2(J + 1)^2} [B_1 - B_2]^3$
$^Q P_{43}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{2J^2(J + \frac{1}{2})} [B_1(J - \frac{1}{2}) + B_2(J + \frac{1}{2})]^2$	$^R P_{42}$	$\frac{3}{2J^2(J + \frac{1}{2})} [B_1 + B_2(J + \frac{1}{2})]^3$
$^R Q_{43}$	$\frac{3J}{(J + 1)^2} [B_1 - B_2(J + \frac{3}{2})]^3$	$^S Q_{42}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4J(J + 1)^2} [B_1 - B_2]^3$
$^S R_{43}$	$\frac{3(J + \frac{1}{2})^2(J + \frac{5}{2})}{2(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^3$	$^T R_{42}$	0

Entsprechende Ausdrücke gelten für die Elemente $z_a(4\Sigma_{-3/2}; 2\Sigma_{-1/2})$, $z_a(4\Sigma_{-1/2}; 2\Sigma_{-1/2})$, $z_a(4\Sigma_{1/2}; 2\Sigma_{-1/2})$. Die absoluten Werte der Amplitudenfaktoren

$$\int u_{J\Omega M}^* u_{J'\Omega' M} \sin \vartheta \frac{\sin \vartheta}{\cos \vartheta} d\vartheta d\omega$$

können wir aus einer Arbeit von Kronig¹⁾ entnehmen. Die Größen, die man erhält, wenn man die Ausdrücke (9) mit dem absoluten Werte des betreffenden Amplitudenfaktors dividiert, seien mit A_3, A_2, A_1 , die anderen drei entsprechenden Größen mit A'_3, A'_2, A'_1 bezeichnet. Durch Spiegelung am Koordinatenursprung²⁾ kann man Beziehungen zwischen A_i und A'_i feststellen, die von der Symmetrie der in den Übergängen beteiligten Σ -Terme und von der Änderung der Rotationsquantenzahl abhängen. Wir erhalten:

$$A'_3 = (-1)^{\sigma_2 + \sigma_4 + J + 1} A_3,$$

$$A'_1 = (-1)^{\sigma_2 + \sigma_4 + J + 1} A_1,$$

$$A'_2 = (-1)^{J + 1} A_2$$

$$\text{und} \quad = 0,$$

$$\text{wenn} \quad \sigma_2 = \sigma_4.$$

σ_2 ist dabei 0 oder 1, je nachdem der 2Σ -Term + oder - ist; σ_4 hat analoge Bedeutung.

Die Transformationsmatrix $S_{4\Sigma}$, welche die Hamiltonsche Funktion H_a des $4\Sigma(a)$ -Zustandes in die Eigenwertmatrix W_b im

Hundschen Falle b nach der Gleichung $\tilde{S}^* H_a S$ überführt, kann leicht konstruiert werden, ebenso die Matrix $S_{2\Sigma}$. Mit diesen berechnen sich die gesuchten Ausdrücke (1) nach der Formel

$$z_b(4\Sigma, J, M; 2\Sigma, J', M) = \tilde{S}_{4\Sigma}^*(J) z_a(4\Sigma, J, M; 2\Sigma, J', M) S_{2\Sigma}(J').$$

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 1927. — ²⁾ R. de L. Kronig, Band Spektren and Molecular Structure, S. 58. Cambridge 1930.

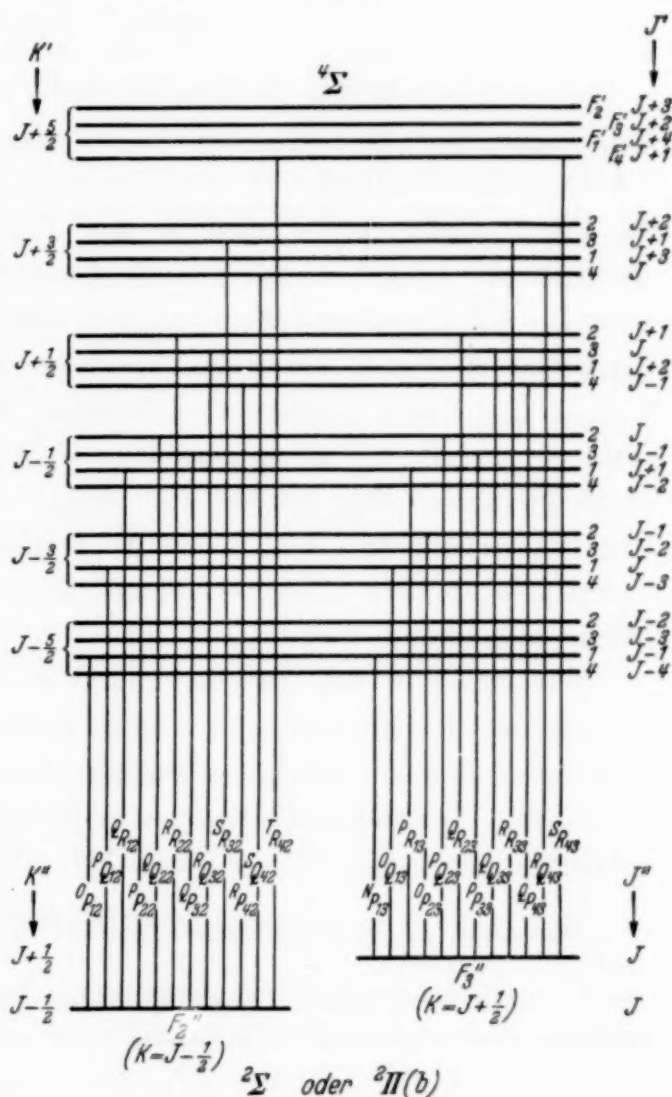


Fig. 1.

Die Intensitätsformeln, die man auf diese Weise erhält, erhalten die drei Konstanten A_3, A_2, A_1 . Mit einer guten Näherung können wir aber in den (großen) Energiedifferenzen, die in den Koeffizienten g, h usw. [siehe die Gleichungen (7) und (8)] vorkommen, die Multiplettaufspaltung der Terme vernachlässigen und dann einen Zusammenhang zwischen A_3 und A_1 finden. Eine ausführlichere Betrachtung ergibt:

$$A_3 = (-1)^{a_2 + a_4 + 4J + 1} \sqrt{3} \cdot A_1.$$

Zwischen den Größen A_1 und A_2 läßt sich keine einfache Beziehung feststellen, da die erste eine Integration über die η -, die zweite hingegen eine Integration über die ζ -Koordinaten der Elektronen enthält.

Die Intensitätsformeln für die einzelnen Zweige — deren Bezeichnung die Fig. 1 wiedergibt — sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Quantenzahl J bezieht sich durchweg auf den Endzustand.

$4\Sigma - 2\P$ -Übergänge. Bei dem $2\P$ -Term gehen wir von denjenigen Linearkombinationen der zwei entarteten Zustände $2\P_{3/2}, 2\P'_{-3/2}$ (und $2\P_{1/2}, 2\P'_{-1/2}$) aus, die den zwei Komponenten der A -Verdoppelung entsprechen und die bei einem gegebenen J gegen eine Spiegelung am Koordinatenursprung entgegengesetzte Symmetrie aufweisen. Es ist daher eine Unterscheidung von Σ^+ - und Σ^- -Termen nicht nötig, wofern wir die A -Aufspaltung nicht näher betrachten. Die Rechnung ist sonst analog dem früher behandelten Fall.

Wir geben in den Tabellen 2 und 3 die Intensitätsformeln für die Hundschen Kopplungsfälle a und b wieder mit den entsprechend abgeänderten Bezeichnungen der Zweige, wenn der $2\P(a)$ -Term invert ist¹⁾.

Unsere Tabellen enthalten natürlich auch die Formeln für die umgekehrten Übergänge $2\Sigma \rightarrow 4\Sigma$ und $2\P \rightarrow 4\Sigma$.

Budapest, II. Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ Die in den Tabellen vorkommenden Größen A_1, A_2, B_1 und B_2 sind (positive oder negative) reelle Zahlen.

(Mitteilung aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Berlin.)

Verwendung einer rotierenden Scheibe zum Ladungstransport in elektrostatischen Hochspannungsgeneratoren.

Von L. Fauldrath.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1940.)

Rotierende Scheiben zum Transport der Ladungen in elektrostatischen Generatoren zeichnen sich dadurch aus, daß man mit geringem Aufwand an Mitteln große Stromstärken erzielen kann.

Bei Hochspannungsgeneratoren, die nach dem Prinzip von van de Graaff arbeiten, wird die Höhe der erreichbaren Spannung durch mangelnde Isolationsfähigkeit des Transportbandes für die Ladung begrenzt, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln für dessen Trocknung ergriffen werden.

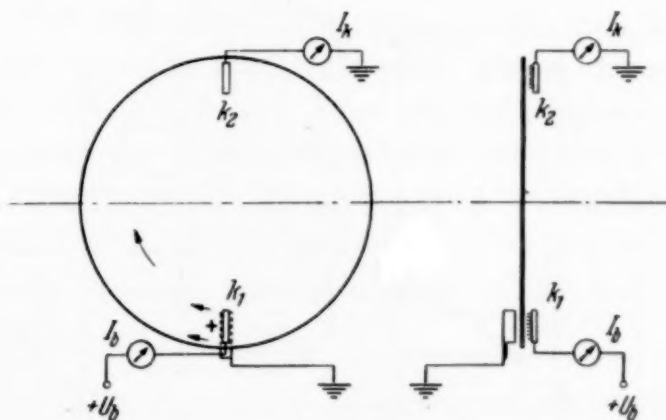


Fig. 1. Schaltung für einfache Beladung.

Im folgenden wird ein Vorschlag gemacht, den Ladungstransport durch eine feste rotierende Scheibe aus hochisolierendem Material vorzunehmen, dessen Widerstand nur geringe Feuchtigkeitsabhängigkeit besitzt. Ihre Verwendung bringt außerdem den Vorteil, durch erheblich höhere Geschwindigkeit größere Leistung zu erzielen. Mechanische Vorzüge sind sehr geringe Abnutzung und die Möglichkeit einer schwingungsfreien Aufstellung der Hochspannungselektrode.

Die Leistungsfähigkeit von van de Graaffschen Generatoren wird allgemein aus der Messung der „Kurzschlußstromstärke“ bei Ableitung der Hochspannungselektrode zur Erde ermittelt. Solche Strommessungen wurden an einem Modell durchgeführt, das eine rotierende Scheibe aus

1 mm starkem Pertinax und einem Durchmesser von 70 cm zum Ladungstransport verwandte. Diese Scheibe war auf die Achse eines Motors gesetzt.

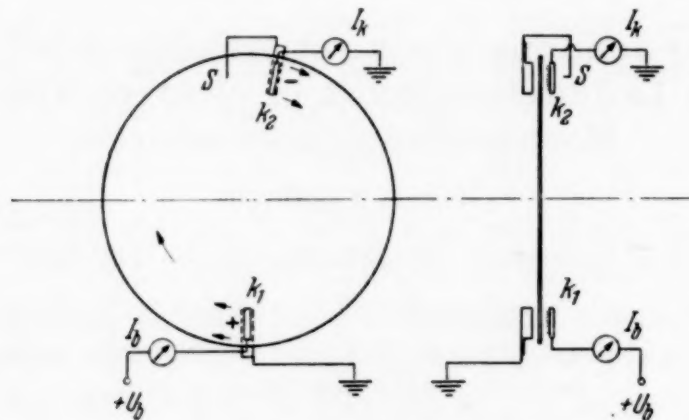


Fig. 2. Schaltung für Umladung.

Die Fig. 1 zeigt die Schaltung, bei der die Ladung über den Spitzenkamm K_1 von einem kleinen Transformator über eine Ventiltröhre (Spannung U_b) auf die Scheibe aufgesprüht und auf der Hochspannungs-

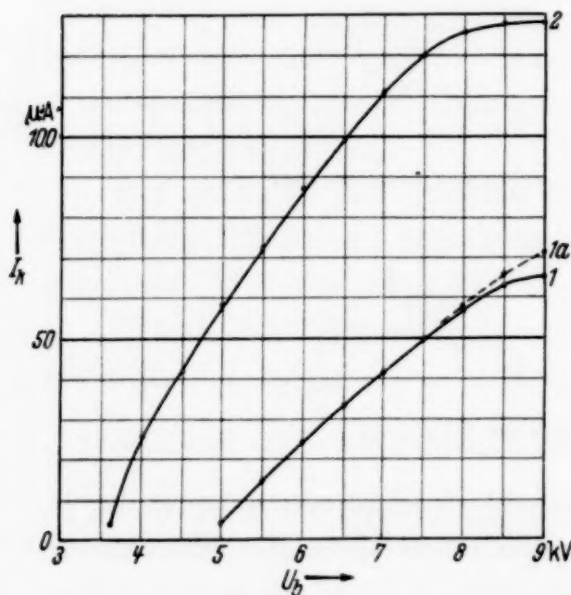


Fig. 3.

Abhängigkeit des Kurzschlußstromes I_k von der Beladungsspannung U_b . Kurve 1 für einfache Beladung, Kurve 2 für Umladung. Kurve 1a zeigt den Beladungsstrom I_b für einfache Beladung. $n = 1500$ Umdr./min.

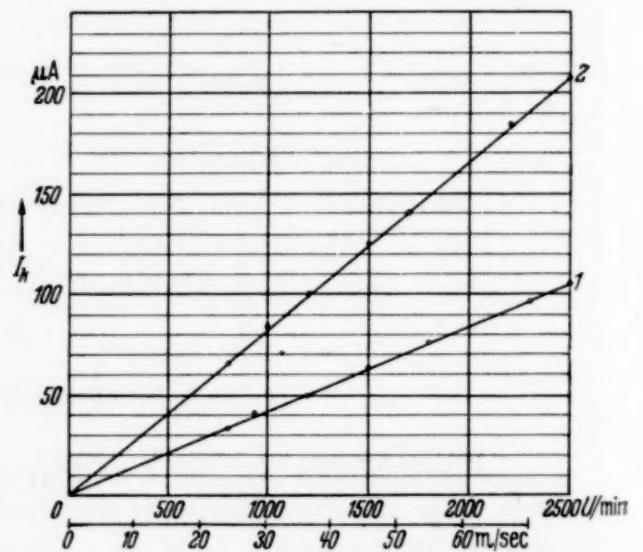


Fig. 4.

Abhängigkeit des Kurzschlußstromes I_k von der Umdrehungszahl bzw. der Geschwindigkeit. Kurve 1 für einfache Beladung, Kurve 2 für Umladung. $U_b = 8,5$ kV.

seite über den Spitzenkamm K_2 aufgesogen wird (Schaltung für „einfache“ (Kurve 1) und die des Beladungsstromes I_b (Kurve 1a) von der Beladungsspannung U_b . Bei der benutzten Scheibe liegt die maximal-erreichte Beladung“). Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Kurzschlußstromes I_k

Flächendichte bei $1,44 \cdot 10^{-9}$ Coul/cm². Es ist anzunehmen, daß bei Scheiben mit polierter Oberfläche ein höherer Wert erreicht wird.

In der Schaltung nach Fig. 2 wird eine Verdoppelung des Stromes dadurch bewirkt, daß die Scheibe mit negativer Beladung von der Hochspannungsseite zur Erdseite zurückkehrt („Umladungsschaltung“). Mit einer Spitze *S* wird ein kleiner Teil der positiven Beladung abgenommen und der Gegenelektrode des oberen Abnahmekammes zugeführt. Der Abstand dieser Nadel wird so geregelt, daß die Spannung zwischen Kamm und Gegenelektrode der Beladungsspannung von 9 kV entspricht. Der Abnahmekamm entzieht der Scheibe die unten aufgesprühte positive Ladung und belädt die Scheibe infolge des Feldes zwischen ihm und der Gegenelektrode negativ. Hierdurch wird der Kurzschlußstrom gegenüber dem bei einfacher Beladung verdoppelt. Kurve 2, Fig. 3 gibt die Abhängigkeit des Kurzschlußstromes I_k von der Beladungsspannung U_b . Fig. 4 zeigt den Verlauf des Kurzschlußstromes bei verschiedenen Umdrehungszahlen für einfache Beladung (Kurve 1) und Umladung (Kurve 2).

Wie man aus den vorliegenden Messungen sieht, zeichnet sich schon das einfache Modell durch ganz erstaunliche Stromstärken aus. Zum Vergleich sei angegeben, daß ein im Institut aufgestellter großer Bandgenerator mit einer Bandbreite von 60 cm und einer Transportgeschwindigkeit von 20 m/sec (Tourenzahl der Wellen 5000 Umdr./min) unter Verwendung eines Bandes aus Excelsiorleinen keinen größeren Kurzschlußstrom ergibt. Es ist daher geplant, nach diesem Prinzip einen Hochspannungsgenerator für größere Leistung zu bauen, bei dem versucht werden soll, mit mehreren Scheiben zu arbeiten¹⁾.

¹⁾ Um einen großen Abstand zwischen Hochspannungskörper und Erde zu erreichen, ist die Anordnung mehrerer Scheiben in Serienschaltung möglich.

Messungen an zusammengesetzten Photokathoden. II.

Von P. Görlich in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Oktober 1940.)

Es wird an zusammengesetzten Caesiumoxydkathoden die Austrittsarbeit lichtelektrisch und thermisch bestimmt. Der Vergleich beider Werte führt zu neuen Ergebnissen über den Emissionsmechanismus zusammengesetzter Kathoden. Ferner wird versucht, durch Einlagerung von verschiedenen Fremdmetallen in das Caesiumoxydgitter Aufklärung über den Einfluß der Fremdmetalle auf die Emission zu gewinnen.

1. Einleitung und Problemstellung.

Eine der noch ungeklärten Fragen an zusammengesetzten Photokathoden ist die nach der Wirkung der Fremdmetalleinlagerung. Der Durchgang nachgelieferter Elektronen durch dicke Cs_2O -Schichten wird offenbar durch Einlagerung von Cs- und Fremdmetallatomen ermöglicht, wie sich aus der Beobachtung der Ermüdungserscheinungen schließen läßt¹⁾. Die Untersuchungen der neuen Legierungskathoden²⁾ vor allem in Verbindung mit Cs_2O -Schichten regten nun zu weiteren Messungen in Richtung der Fremdmetalleinlagerung an, wobei in erster Linie interessierte, ob die eingelagerten Fremdmetalle lediglich eine Verbesserung der Leitfähigkeit hervorrufen. Auch technische Fragestellungen spielten eine Rolle, und zwar die Fragen: a) ob es möglich ist, durch besonders ausgewählte Metalle größere Ausbeuten zu erzielen, b) ob die bei der Serienherstellung zusammengesetzter Kathoden auftretenden Streuungen der langwelligen Maxima auf geringfügige Mengenunterschiede der eingelagerten Metalle zurückzuführen sind, und c) ob die in den Ausgangssubstanzen meist nur spektroskopisch nachweisbaren metallischen Verunreinigungen auf die Empfindlichkeit der Zellen einen merkbaren Einfluß ausüben können.

Gleichzeitig sollte nachgeprüft werden, ob an zusammengesetzten Photokathoden die Unterschiede für die lichtelektrisch und thermisch gemessenen Austrittsarbeiten in allen Fällen so groß sind, wie von verschiedenen Autoren festgestellt wurde, weil dadurch neue Aufschlüsse über die Natur zusammengesetzter Kathoden zu erhoffen waren. Unter der Annahme, daß $e\varphi = h\nu_0$ für zusammengesetzte Kathoden ($[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs

¹⁾ J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **83**, 521, 1933. — ²⁾ P. Görlich, ebenda **101**, 335, 1936; ZS. f. techn. Phys. **18**, 460, 1937; Phil. Mag. **25**, 256, 1938; ZS. f. Phys. **109**, 374, 1938. In diesem Zusammenhang sei auf eine Literaturübersicht am Ende der Arbeit hingewiesen.

und $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}, \text{Cs}-\text{Cs}$) gilt, fanden Hughes und Du Bridge unter Zugrundelegung der Messungen von Koller¹⁾ für φ aus der langwelligen lichtelektrischen Grenze den Wert $\varphi = 0,95$ Volt, jedoch aus thermischen Messungen nur 0,6 Volt. Noch größere Unterschiede errechneten de Boer und Teves aus Ergebnissen von Campbell²⁾, und zwar ergab sich aus lichtelektrischen Messungen $\varphi < 1,23$ Volt, hingegen aus glühelektrischen $\varphi = 0,65$ Volt. In letzter Zeit gab Hartmann³⁾ die aus thermischen Messungen erhaltenen Werte für die Austrittsarbeit zwischen 0,75 und 0,8 Volt an. Es blieb also nur übrig anzunehmen, daß die Gleichung $e\varphi = h\nu_0$ für zusammengesetzte Kathoden keine Gültigkeit hat. Das bedeutet aber, daß zur thermischen Ionisation adsorbierter Atome eine kleinere Energie notwendig ist als zur lichtelektrischen Ionisierung⁴⁾.

2. Bestimmung der Austrittsarbeit von $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}, \text{Cs}, \text{Ag}-\text{Cs}$ -Kathoden.

Die Austrittsarbeit wurde thermisch und lichtelektrisch bestimmt. Im Temperaturbereich von 350 bis 460° abs. zeigte sich eine so gute Konstanz der Kathoden, daß die Stromspannungscharakteristiken in Abhängigkeit von der Temperatur einwandfrei zur thermischen Bestimmung der Austrittsarbeit gemessen werden konnten. Unter der Annahme, daß die Gleichung $e\varphi = h\nu_0$ gilt, wurde φ aus der lichtelektrischen langwelligen Grenze bestimmt. Als langwellige Grenze wurde die Wellenlänge angesehen, bei der gerade noch ein Strom von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. nachzuweisen war. Wie die Tabelle 1 zeigt, ergaben sich sehr viel geringere Unterschiede zwischen φ_{gl} und φ_l als von den früheren Autoren angegeben worden sind. Im allgemeinen bleibt φ_{gl} etwas kleiner als φ_l . Bemerkenswert ist, daß in allen Fällen eine Abweichung von der Richardson-Geraden bei Temperaturen unterhalb 353° abs. festzustellen war. In Fig. 1 ist ein Beispiel wiedergegeben. Der einer Temperatur von 323° abs. entsprechende Punkt liegt weit außerhalb der Fehlergrenze. Man erhält demnach, wenn man sich auf einen Bereich niedrigerer Temperatur bei der Messung beschränkt, eine niedrigere thermische Austrittsarbeit, also eine Vergrößerung der Differenz zwischen der lichtelektrisch und der thermisch gemessenen Austrittsarbeit. Man kann auf Grund dieser Messungen annehmen, daß die Gleichung $e\varphi = h\nu_0$ für Temperaturen oberhalb von $\sim 330^\circ$ abs. auch für zusammen-

¹⁾ A. L. Hughes u. L. A. Du Bridge, Photoelectric Phenomena 1932; L. R. Koller, Phys. Rev. (2) **33**, 1082, 1929. — ²⁾ J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **83**, 523, 1933; N. R. Campbell, Phil. Mag. **7**, 12, 173, 1931. — ³⁾ W. Hartmann, ZS. d. Fernseh GmbH. **1**, 226, 1939. — ⁴⁾ Vgl. J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen 1937.

gesetzte Cs_2O -Kathoden gültig ist, zumal die Differenz zwischen φ_{gl} und φ_l kleiner wird, wenn man die lichtelektrische langwellige Grenze noch in anderer Weise als oben angegeben definiert.

Man könnte geneigt sein, die Abweichungen von der Richardson-Geraden auf Änderungen im Gitter der Cs_2O , Cs, Ag-Schicht zurückzuführen. Die Diffusion der Cs- und Ag-Atome im Cs_2O -Gitter erfolgt jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen, so daß es nicht möglich ist, Schichtänderungen für die Abweichungen verantwortlich zu machen. Außerdem sollte in diesem Falle die Messung der Richardson-Geraden im Temperaturbereich über 373° abs. nicht reproduzierbar sein. Möglich ist es jedoch, daß bei niedrigerer

Tabelle 1. Lichtelektrisch und thermisch gemessene Austrittsarbeiten.

Austrittsarbeit thermisch gemessen (φ_{gl}) in Volt	Austrittsarbeit aus langwelliger lichtelektrischer Grenze errechnet (φ_l) in Volt
0,745	0,855
0,805	0,800
0,880	0,915
0,820	0,955
0,955	0,960

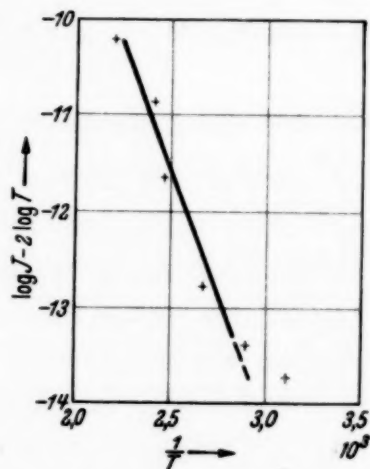


Fig. 1. Richardsonsche Gerade einer [Ag]- Cs_2O , Ag, Cs-Cs-Kathode.

Temperatur die für die Austrittsarbeit günstigere Bedeckung der Oberfläche erreicht wird. Es wird sich jeweils ein Adsorptionsgleichgewicht, welches von der Temperatur der Kathodenschicht und dem in der Zelle vorhandenen Cs-Dampfdruck abhängt, einstellen. Das Adsorptionsgleichgewicht ist bestimmend für den Bedeckungsgrad. Diese Annahme könnte experimentell geprüft werden, denn die bei Temperaturen über 353° abs. erreichbare langwellige lichtelektrische Grenze müßte bei kürzeren Wellen liegen als bei niedrigerer Kathodentemperatur. Wegen des bei Temperaturen über 353° abs. in der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} Amp. auftretenden thermischen Stromes, der gewissen Schwankungen unterliegt, ist ein Nachweis der Verschiebung der langwelligen Grenze außerordentlich schwer und nur mit Kompensationsschaltungen möglich. Ein eindeutiges Ergebnis wurde bis jetzt noch nicht erzielt.

Um über die Reproduzierbarkeit der Messungen der Richardson-Geraden bei niedrigeren Temperaturen Aufschluß zu gewinnen, wurde zwischen 323 und 373° abs. mehrere Male hin und zurück gemessen. Es zeigte sich,

daß sich die Meßpunkte mehr und mehr nach jeder Meßreihe einer Geraden, die den Endzustand darstellt, näherten, wobei sich jedoch in allen Fällen bei niedrigen Temperaturen die erwähnte Abweichung von der Richardson-Geraden ergab.

In diesem Zusammenhange ist noch eine Arbeit von Gysae und Wagener¹⁾ zu erwähnen. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Kathoden mit ungleichmäßig emittierenden Oberflächen kommen die Verfasser zu Vorstellungen, die sich mit den oben entwickelten nicht decken. Allerdings ist es fraglich, ob sich die Verhältnisse in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Caesiumoxydkathoden einerseits und von Bariumoxydkathoden oder anderen fremdstoffbedeckten Metallkathoden andererseits vergleichen lassen.

3. Aufbau und Emissionsmechanismus der $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ - und $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Cs}-\text{Cs}$ -Kathoden.

In Verbindung mit früheren Feststellungen²⁾ ergibt sich nunmehr etwa folgendes Bild über die zusammengesetzten Cs_2O -Kathoden mit dicken Zwischenschichten.

Die Emission erfolgt an der Oberfläche und im Innern der Kathode [Durchtritt der in der Oxydschicht ausgelösten Elektronen durch überlagerte Legierungsschichten (Görlich); Abhängigkeit der Lage des langwelligen Maximums von der angelegten Spannung (Fleischer und Görlich); Verschiebung des Maximums der Geschwindigkeitsverteilung (Pjatzki und Timofeew)], und zwar durch Photoionisation der ad- und absorbierten Cs-Atome (de Boer). Die an der Oberfläche adsorbierten Cs-Atome bilden eine Dipolschicht mit positiver Belegung nach außen. Der Bedeckungsgrad ist maßgebend für die Austrittsarbeit und kann sich mit der Kathodentemperatur merklich ändern [Abweichungen von der Richardson-Geraden (Görlich)]. Das langwellige Maximum wird vom Alkalioxyd und durch die Einlagerung von Fremdmetallen festgelegt [Fremdmetalleinlagerung (Asao, Sewig, Görlich); Variation des Trägermetalls (Kluge)]. Wird Ag als Fremdmetall eingelagert, so tritt a) eine Verbesserung der Leitfähigkeit (de Boer) und b) wegen der Gitterauflockerung eine geringe Rotverschiebung des langwelligen Maximums auf (Görlich). Der Unterschied zwischen den $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Cs}-\text{Cs}$ - und den $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Ag}, \text{Cs}-\text{Cs}$ -Kathoden besteht in der größeren Rotempfindlichkeit der letzteren.

¹⁾ B. Gysae u. S. Wagener, ZS. f. Phys. **115**, 296, 1940. — ²⁾ P. Görlich, ebenda **109**, 374, 1938; dort ist auch ältere Literatur angegeben.

4. Versuche mit [Ag]—Cs₂O, F, Cs—Cs-Kathoden¹⁾.

Die früher von Asao und Suzuki²⁾ angegebenen Diffusionsversuche an Cs₂O-Schichten wurden mit Ag und Au durchgeführt. Es ergab sich, daß die bereits erwähnte Rotverschiebung des langwelligen Maximums nur mit einer Einlagerung von Ag zu erreichen war. Die spektralen Verteilungskurven, die sich auf Au beziehen, zeigen das langwellige Maximum bei 570 m μ . Später wurden dann die Untersuchungen von Sewig³⁾ auf die Metalle Ta, Mo, Fe, W, Pt, Ni und Cu ausgedehnt. Auch durch diese Versuche konnte kein Metall gefunden werden, welches bei einer Einlagerung in die Oxydschicht eine größere Rotverschiebung ergab als Ag.

Die spektroskopischen Untersuchungen der für die Cs-Herstellung verwendeten Cs-Salze ergaben Spuren von Na, Pb, Mn, Al und Mo als Verunreinigungen. Es wurden daher in der Hauptsache diese Metalle als Fremdmetalle eingelagert.

Tabelle 2. [Ag]—Cs₂O, F, Cs—Cs-Schichten bei geringer Fremdmetallmenge.

Fremdmetall	λ_{max} in m μ	Empfindlichkeitsänderung in %
Mo	455	— 72,7
Al	460	+ 118,0
Pb	420	+ 13,3
Pb	445	+ 72,8
Pb	425	+ 41,7
Ni	625	+ 241,0
Ni	650	+ 150,0
Mn	525	+ 65,6
Mn	590	+ 126,0
Mn	590	+ 6,5 aufgedampfte Menge sehr gering

In der Tabelle 2 sind die langwelligen Maxima und die Empfindlichkeitsänderungen, die durch die Metalleinlagerung erhalten wurden, angegeben. Als Ausgangsschichten wurden [Ag]—Cs₂O, Cs—Cs-Schichten verwendet, die durch die Fremdmetalleinlagerung in [Ag]—Cs₂O, F, Cs—Cs-Schichten übergeführt werden konnten. In allen Fällen, mit Ausnahme des Mo, ergab sich eine Steigerung der Empfindlichkeit bei der Einlagerung des Fremdmetalls. Geringe Metallmengen genügten schon, um die spektrale Verteilung merkbar zu verändern. Für die untersuchten Fremdmetalle gilt, daß mit steigendem Atomvolumen des Fremdmetalls eine immer größere Verschiebung des langwelligen Maximums nach kurzen Wellen erzielt wird.

¹⁾ F = Fremdmetall. — ²⁾ S. Asao u. M. Suzuki, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3) **12**, 247, 1930; Inst. Rad. Eng. **19**, 655, 1931; S. Asao, Physics **2**, 12, 1932. — ³⁾ R. Sewig, ZS. f. Phys. **76**, 91, 1932.

(vgl. Tabelle 3). Von dieser Regel sind die Alkali-, Erdalkalimetalle und Ag selbst als Fremdmetalle ausgeschlossen. Die Erklärung für die Verschiebung des Maximums liegt offenbar darin, daß Metalle mit großem Atomvolumen ein geringeres Diffusionsvermögen als Metalle mit kleinem Atomvolumen besitzen und daß daher in den oberen Schichten des Cs_2O -Gitters ein Überschuß von Fremdmetall oder eine Zerstörung des Cs_2O -Gitters überhaupt eintritt. Diese Erklärungsversuche werden gestützt durch orientierende Messungen, die mit Al und Be vorgenommen wurden. Es wurden $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs-Cs-Schichten mit starken Fremdmetallmengen versehen (vgl. Tabelle 4). Der starke Abfall der Empfindlichkeit läßt darauf schließen, daß in diesen Extremfällen auf der Cs_2O -Schicht einige Lagen von Fremdmetallatomen vorhanden sind, auf deren Oberfläche Cs adsorbiert ist, welches durch Diffusion aus den unteren Schichten an die Oberfläche gelangen konnte.

Tabelle 3.

Abhängigkeit des langwelligen Maximums vom Atomvolumen des Fremdmetalles.

Fremdmetall	λ_{max} in $m\mu$	Atomgewicht Dichte
Ni	650	6,7
Mn	590	7,4
	525	
	590	
Mo	455	9,6
Al	460	9,9
Pb	420	18,4
	425	
	425	

Tabelle 4.

$[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, F, Cs-Cs-Schichten bei starker Fremdmetallmenge.

Fremdmetall	λ_{max} in $m\mu$	Empfindlichkeits- änderung in %
Al	460	- 95,5
Be	470	- 92,0
Be	470	- 94,5

Tabelle 5.

$[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Ag, Cs-Cs-Schichten bei zusätzlicher Fremdmetall-diffusion.

Zusätzliches Fremdmetall	λ_{max} in $m\mu$	Empfindlichkeits- änderung in %
Al	775	+ 28,1
Al	715	- 23,6
Pb	760	- 15,9
Pb	640	- 63,5
Ni	725	+ 3,8
Ni	800	- 32,9
Mn	765	- 25,7
Mn	775	+ 12,7

Es interessierte nun festzustellen, wie sich bereits mit Ag als Fremdmetall versehene Kathoden gegen eine zusätzliche Behandlung mit anderen Metallen verhalten werden. Zu diesem Zwecke wurde versucht, in $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Ag, Cs-Cs-Schichten weitere Fremdmetalle eindiffundieren zu lassen. Eine Steigerung der Empfindlichkeit kann nach den obigen Über-

legungen nur dann eintreten, wenn in der Ausgangskathode die zur Höchstepfindlichkeit notwendige Fremdmetallmenge noch nicht vorhanden war.

Die Tabelle 5 scheint die Voraussage zu bestätigen, denn in den meisten Fällen sinkt die Empfindlichkeit und nur in einigen Fällen ist eine verhältnismäßig niedrige Steigerung beobachtet worden. Außerdem wird das langwellige Maximum nur wenig nach kurzen Wellen verschoben.

Zur Versuchstechnik selbst ist zu erwähnen, daß natürlich versucht wurde, durch gleiche Behandlungsweise aller Kathoden (aufgebrachte Metallmengen, Temperaturbehandlung und Dauer derselben) einen konstanten Endzustand zu erreichen. Die zur Herstellung der Kathoden verwendeten Arbeitshypothesen bewährten sich so gut, daß Schritt für Schritt das weitere Verhalten der Kathoden vorausgesagt werden konnte.

Die eingangs der Arbeit aufgeworfenen technischen Fragen lassen sich in folgender Weise beantworten:

a) Es ist kein Metall gefunden worden, durch welches bei Einlagerung in Cs_2O -Schichten größere Ausbeuten erzielt werden könnten als bei Einlagerung von Ag.

b) Die Streuungen der langwelligen Maxima bei der Serienherstellung zusammengesetzter Cs_2O -Schichten dürften in erster Linie auf die schwer kontrollierbaren Mengenunterschiede der eingelagerten Fremdmetalle zurückzuführen sein.

c) Die Streuungen der Maxima werden außerdem von den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials hervorgerufen. Die Verunreinigungen haben auch einen Einfluß auf die Empfindlichkeit der Schichten.

Wenn man die neuen Ergebnisse mit den früher erhaltenen vergleicht, kann man sagen, daß die schon von anderer Seite gemachte Feststellung, nämlich daß die Lage des langwelligen Maximums vom eingelagerten Fremdmetall abhängt, endgültig sichergestellt ist. Durch die Aussage, daß mit größerem Atomvolumen des Fremdmetalls ein nach kürzeren Wellen verschobenes Maximum zu erwarten ist, konnte ein Schritt von der ursprünglich rein empirischen Arbeitsweise getan werden.

Es ist interessant, die früheren Ergebnisse mit Sb und Bi den neu gewonnenen gegenüberzustellen. Sb und Bi, beides Metalle mit großem Atomvolumen und fähig, sich leicht mit Cs zu legieren, diffundieren nur schwer in die Cs_2O -Schichten hinein. Sie bilden demnach emissionsfähige Schichten über den Cs_2O -Schichten, die für langsame Elektronen der Unterlage selektiv durchlässig sein können. Die in den Tabellen 2, 3 und 5 angegebenen Resultate stützen daher auch die in der früheren Arbeit¹⁾ gemachten Überlegungen.

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. Phys. **109**, 374, 1938.

5. Vergleich von Zellen des Aufbaues [T]—Cs₂O, Cs—Cs
und [T]—Cs₂O, T, Cs—Cs.

Man könnte geneigt sein, anzunehmen, daß an Stelle des Ag die Wahl eines anderen Unterlagemetalls Vorteile bringen könnte, z. B. hinsichtlich der Gesamtempfindlichkeit, der Rotempfindlichkeit, der Stabilität bei großen einfallenden Lichtintensitäten, der Lebensdauer oder anderer Zelleigenschaften. Kluge¹⁾ konnte jedoch zeigen, daß bei Variation des Trägermetalls immer nur Verschiebungen der langwelligen Maxima nach kürzeren Wellen eintreten. Die Wiederholung der Versuche mit [Cu]—Cs₂O, Cs—Cs-Schichten ergab Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kluge. Die Versuche wurden dann auf Kathoden mit Trägerschichten aus Be, Al, Mn, Ce, Pb und Li ausgedehnt, ohne ein anderes Ergebnis zu erzielen. Wiederum wurden die Lagen der langwelligen Maxima nur bei kürzeren Wellen gefunden als bei dem gleichen Kathodenaufbau mit Ag als Trägermetall. Bemerkenswert erscheint noch, daß im Falle des Al im sichtbaren Spektralbereich kein Maximum gefunden werden konnte. Die Empfindlichkeiten der Kathoden mit Al-Trägerschicht standen trotzdem den Empfindlichkeiten der anderen Zellen nicht nach; es ergab sich eine verhältnismäßig gute Blauempfindlichkeit.

Um zu prüfen, ob auch bei Kathoden des Aufbaues [T]—Cs₂O, Cs—Cs eine Rotverschiebung des langwelligen Maximums durch nachträgliches Eindiffundieren eines Metalls erzwungen werden kann, wurde auf derartige Kathoden als Fremdmetall nachträglich nochmals eine Menge des Trägermetalls aufgedampft, so daß Kathoden des Aufbaues [T]—Cs₂O, T, Cs—Cs entstanden. In allen beobachteten Fällen (T = Be, Mn, Pb und Cu) trat die erwartete Rotverschiebung tatsächlich auf. Im Falle des Al zeigte sich die Andeutung eines Maximums im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektralbereiches. Mit Ausnahme der mit Pb behandelten Schichten wurde eine Steigerung der Gesamtempfindlichkeit durch nachträgliches Eindiffundieren des Metalls erreicht. Bei den Schichten [Al]—Cs₂O, Al, Cs—Cs und [Cu]—Cs₂O, Cu, Cs—Cs ergab sich sogar eine Steigerung um das 8- bis 10fache. Offenbar tritt also bei den Schichten [T]—Cs₂O, T, Cs—Cs bis auf wenige Ausnahmen eine Gitteraufweitung durch das Fremdmetall auf, welche die geringe Rotverschiebung des langwelligen Maximums bedingt²⁾.

1) W. Kluge, ZS. f. Phys. **95**, 734, 1935. — 2) P. Görlich, l. c.

6. Schichten des Aufbaues [T]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs.

Es blieb noch übrig zu untersuchen, wie sich Kathoden mit verschiedenen Trägermetallen, jedoch mit Ag-Einlagerung verhalten. Hergestellt wurden folgende Schichten:

- a) [Al]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs,
- b) [Mn]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs und
- c) [Pb]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs.

Bei den Schichten a) und c) trat gegenüber den Schichten [T]—Cs₂O, T, Cs—Cs eine geringe Rotverschiebung des langwelligen Maximums ein. In allen Fällen konnte eine Steigerung der Gesamtempfindlichkeit gemessen werden, in den Fällen b) und c) sogar eine recht erhebliche (etwa das 10fache). Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß das Fremdmetall nicht nur die Leitfähigkeit beeinflusst und die Lage des langwelligen Maximums mitbestimmt, sondern daß eine Wechselwirkung zwischen den ionisierbaren Cs-Atomen und den Fremdmetallatomen vorhanden ist, welche entscheidend bei der Photoionisierung der Cs-Atome eingreift und damit auf die Veränderung der Empfindlichkeit Einfluß gewinnt. Die letzten Untersuchungen dürften vor allem die bevorzugte Stellung, die das Ag einnimmt, aufzeigen.

7. Einfluß der Unterlage und von eingelagerten Fremdmetallen auf die Empfindlichkeit der Sb-Legierungskathoden.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß durch eine Ag-Unterlage unter eine Legierungskathode eine Änderung der Empfindlichkeit nicht eintritt. Bei den Legierungskathoden spielt die Unterlage eine ganz andere Rolle als bei den Cs₂O-Kathoden. Während die Ag-Unterlage bei einer [Ag]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs-Kathode, durch die Oxydation der Unterlage vor dem Eindestillieren des Cs und nach erfolgter Reduzierung des Ag₂O durch das Cs zu Cs₂O und in tieferen Schichten eingelagerte Ag-Atome, selbst teilweise zur Emissionsschicht wird, hat die metallische Unterlage für Legierungskathoden lediglich die Aufgabe, eine genügende Querleitfähigkeit zu sichern. Es wird daher erwartet, daß wenigstens bei dicken Legierungsschichten die Empfindlichkeiten unabhängig vom Material der Unterlage werden. Bei dünneren Schichten kann man sich eine Abhängigkeit vorstellen, weil an der Grenze Unterlage—Legierungsschicht gegenseitige Gitterverzerrungen auftreten können.

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. 18, 460, 1937.

Die angestellten Versuche ergaben in der Tat für Sb-Legierungskathoden nur dann einen Einfluß der Unterlage auf die Empfindlichkeit der Legierungsschicht, wenn bei der Herstellung das Aufeinanderpacken der Schichten nicht erreicht werden konnte, wenn also das Schichtschema: [T]—Sb, Cs—Cs (T = Trägermetall) nicht entstand. Dies war z. B. der Fall für Cd als Unterlage. Schon durch niedrige Formiertemperaturen diffundierte das Cd in die Legierungsschicht ein und zerstörte den gewünschten Schichtaufbau. Für Ag, Cu, Mo, Mg und Ni und nach einer besonderen Behandlungsweise, bei der das Cd nicht mehr diffundieren konnte, auch für Cd als Unterlage war kein entscheidender Unterschied zwischen den Empfindlichkeiten der verschieden aufgebauten Zellen feststellbar.

Das Einlagern von Ag in [Ag]—Sb, Cs—Cs-Kathoden ergab keine Empfindlichkeitssteigerungen, sondern in allen Fällen ein Absinken der Empfindlichkeit. Auch nachdem man annehmen konnte, daß das Fremdmetall in der Sb, Cs-Schicht zur gleichmäßigen Verteilung gebracht worden war, konnten besondere Erfolge nicht verzeichnet werden.

8. Ausblick.

Eine der wichtigsten Aufgaben bei den Untersuchungen an zusammengesetzten Kathoden scheint zu sein, festzustellen, welcher Art die Wechselwirkung zwischen Fremdmetall- und Cs-Atomen ist. Vermutlich ist die Untersuchung der Leitfähigkeitsverhältnisse bei Einlagerung der Fremdmetallatome ein Weg zu diesem Ziel.

Ein anderer Weg, jedoch experimentell wesentlich schwieriger, dürfte über freitragende, zusammengesetzte Schichten führen. Unter Berücksichtigung der freien Weglänge der abgelösten Elektronen kann durch Messung der Schichtdicke und der Lichtabsorption die Zahl der gegen die Lichtrichtung und ebenso die Zahl der in Lichtrichtung austretenden Elektronen bestimmt werden. Bei Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen sollten a) die Orte der Elektronenablösung berechenbar und b) durch Einlagerung von Fremdmetallatomen und eine dadurch bedingte Änderung der Geschwindigkeitsverteilung der Einfluß der Fremdmetalleinlagerung auf die Emission der Elektronen bestimmbar sein.

Besondere Ergebnisse dürften die Untersuchungen frei schwebender Schichten auch in bezug auf die Sekundäremission bringen. Aus Versuchen verschiedener Autoren über die Sekundäremission hat sich ergeben, daß die Sekundäremission nicht unter den gleichen Bedingungen stattfinden muß wie die lichtelektrische Emission. Die Ursache dafür liegt vermutlich in

den Absorptionsverhältnissen der Primär- und Sekundärelektronen¹⁾, die wiederum günstig an freischwebenden Schichten studiert werden können. Hierbei sollten sich freischwebende Cs-Legierungsschichten besonders gut bewähren, weil der Gitteraufbau der Legierungsschichten etwa in der Art zweier ineinandergeschachtelter Gitter wahrscheinlich einfacher ist als das Cs₂O-Gitter mit Fremdmetalleinlagerung.

9. Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Es wurden die Richardsonschen Geraden für [Ag]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs-Schichten gemessen und die daraus berechneten Austrittsarbeiten mit den lichtelektrisch erhaltenen verglichen.

b) Auf Grund der neuen und früheren Ergebnisse wurde versucht, ein Bild über den Aufbau und Emissionsmechanismus der [Ag]—Cs₂O, Cs—Cs- und [Ag]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs-Schichten zu gewinnen.

c) Schichten des Aufbaues [Ag]—Cs₂O, F, Cs—Cs zeigten die Lage des langwelligen Maximums bei um so kürzeren Wellenlängen, je größer das Atomvolumen des eingelagerten Metalles war ($F = \text{Mo, Al, Pb, Ni, Mn}$). Diese Regel zeigte sich nicht gültig für Alkali- und Erdalkalimetalle sowie für Ag selbst.

d) Durch Vergleich von Schichten des Aufbaues [T]—Cs₂O, Cs—Cs und [T]—Cs₂O, T, Cs—Cs konnte gezeigt werden, daß eine Fremdmetalleinlagerung auch für andere Metalle als Ag günstig ist ($T = \text{Be, Mn, Pb, Cu}$).

e) Die Untersuchung von Schichten [T]—Cs₂O, Ag, Cs—Cs ließ erkennen, daß das Fremdmetall nicht nur die Leitfähigkeit und die Lage des langwelligen Maximums mitbestimmt, sondern auch die Gesamttempfindlichkeit, und daß das Ag als Fremdmetall eine bevorzugte Rolle spielt.

f) Der Arbeit wurde eine Literaturübersicht über Legierungskathoden und deren bisherige Anwendungen angefügt.

10. Literaturzusammenstellung über Legierungskathoden.

a) Untersuchungen über äußeren lichtelektrischen Effekt: P. Görlich, l. c.; P. J. Lukirsky u. N. N. Luschewa, Journ. techn. Phys. (russ.) **7**, 1900, 1937; J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen, 1937, S. 166; Elektrot. ZS. **58**, 855, 1937; Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, System 25, 1938, S. 247, 250; N. S. Chlebnikov u. N. Saizeff, Fortschr. d. phys. Wiss. (russ.) **19**, 1938; Journ. techn. Phys. (russ.) **9**, 44, 1939; N. Gopstein u. D. Khorosh, ebenda **8**, 2103, 1938; H. Teichmann, ZS. f. d. ges. Naturwiss. **4**, 429, 1939; N. Chlebnikov, Journ. techn. Phys. (russ.) **9**, 367, 1939; V. Zhukov, ebenda **9**, 376, 1939; N. Saizeff, ebenda **9**, 661, 1939; S. Priližaev, ebenda **9**, 1439, 1939; S. Lukjanov, ebenda **9**, 1175, 1939;

¹⁾ Vgl. z. B. H. Bruining, Physica **5**, 901, 913, 1938.

S. Lukjanov, S. N. Luschewa u. J. Mazover, ebenda **9**, 1808, 1939; G. Morozov, ebenda **9**, 2012, 2018, 1939; P. W. Timofeew u. J. I. Lun-kowa, ebenda **10**, 20, 1940.

b) Sekundäremission: N. Chlebnikov, Journ. techn. Phys. (russ.) **9**, 367, 1939; N. Gopstein u. D. Khorosh, l. c.

c) Bildwandler, Speicherrohre mit und ohne Vorabbildung und Bildsondenrohre: P. Görlich u. H. Sauer, ZS. f. Instrkde. **56**, 423, 1936; W. Schaffernicht u. H. Katz in Busch-Brüche, Beiträge zur Elektronenoptik, 1937, S. 102; W. Heimann, Fernsehen und Tonfilm 1938, S. 59; TFT **27**, 541, 1938; R. Behne, ZS. d. Fernseh A.-G. **1**, 134, 1939; F. Schröter, Telefunken-Hausmitt. **20**, 30, 1939; W. Hartmann, ZS. d. Fernseh A.-G. **1**, 130, 1939; Fernsehen und Tonfilm 1940, S. 3; W. Heimann, Postarchiv **68**, 120, 1940.

d) Vervielfacherröhren: W. Hartmann, ZS. d. Fernseh GmbH. **1**, 226, 1939; H. Geest, ZS. f. Hochfr.-T. und Elektroak. **54**, 145, 1939.

e) Meßtechnik: P. Görlich u. H. Sauer, l. c.; P. Görlich u. W. Lang, ZS. f. Instrkde. **57**, 249, 1937; E. A. Johnson, W. H. Mock u. R. E. Hopkins, Journ. Opt. Soc. Amer. **29**, 506, 1939; P. H. Keck, Photogr. Ind. **38**, 573, 1940.

f) Astrophotometrie: E. J. Meyer, ZS. f. Astrophys. **15**, 163, 1938; Ernst Herzog von Sachsen-Altenburg, Vierteljahrsschrift d. Astron. Ges. **73**, 189, 1938; **74**, 149, 1939; **75**, 165, 1940; P. Görlich u. E. J. Meyer, ZS. f. Astrophys. **16**, 343, 1938; P. Guthnick, Vierteljahrsschr. d. Astron. Ges. **75**, 48, 1940; K. Siedentopf, ebenda **75**, 120, 1940.

g) Untersuchungen über inneren lichtelektrischen Effekt und Halbleiter: N. S. Chlebnikow u. N. Saizeff, Journ. techn. Phys. (russ.) **9**, 44, 1939; J. Mazover, Journ. exp. theor. Phys. (russ.) **9**, 1466, 1938.

Anmerkung bei der Korrektur: Glover und Janes veröffentlichen im Augustheft S. 26 der Electronics (1940) eine Arbeit über „A new high-sensitivity Photosurface“. Die Beschreibung sowie die beigefügten Kurven lassen darauf schließen, daß es sich um Legierungskathoden, wie sie vom Verfasser angegeben worden sind, handelt.

Herrn Prof. Dr. H. Joachim habe ich für seine immerwährende, verständnisvolle Hilfe zu danken, ebenso den Herren W. Lang und A. Hebenstreit, die mich bei den zahlreichen Messungen unterstützten. Den Herren Prof. Dr. Falkenhagen und Prof. Dr. Stuart danke ich für ihr der Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

Dresden, Laboratorium der Zeiss-Ikon A.-G.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität
Freiburg i. Br.)

Quantitative photographische Absorptionsmessungen an den CH-Banden aliphatischer Alkohole bei λ 9100 Å *).

Von R. Ziegler.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1940.)

Die Absorptionsspektren von 12 Alkoholen (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert. Butyl-, Isoamyl-, tert. Amyl- und Hexylalkohol, Glykol und Glycerin) wurden im Bereich von 8500 bis 12000 Å aufgenommen. Es werden die Lage und die Gesamtaborption $A = \int \epsilon d\nu$ der Banden der CH-Valenzschwingung $\nu = 4$ bei λ 9100 Å, sowie die Lage der benachbarten OH-Banden mitgeteilt und die Zuordnung der Banden im einzelnen diskutiert.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Intensitätsmessungen erfolgten im Anschluß an die vorausgegangenen Arbeiten von Mecke¹⁾ über die Absorptionsstärken aufeinanderfolgender Oberschwingungsbanden. Hiernach läßt sich aus der Gesamtaborption einer Bande das Quadrat des Übergangsmoments errechnen, das beim Übergang des Moleküls aus dem schwingungslosen Zustand in den Zustand mit der Schwingungsquantenzahl ν auftritt. Aus den Übergangsmomenten einer Serie von Oberschwingungen kann dann das Moment für die Quantenzahl $\nu = 0$, d. h. das Dipolmoment einer einzelnen Bindung ermittelt werden. Weiterhin können aus den gemessenen Absorptionsstärken Schlüsse gezogen werden auf die Zahl der an der betreffenden Schwingung beteiligten Valenzen; dies gibt wieder neue Anhaltspunkte für die Analyse des gesamten Absorptionsspektrums. Vor allem lassen alle derartigen Untersuchungen den konstitutionellen Einfluß verschiedener Substituenten auf die CH-Bindung erkennen. Ziel dieser Arbeit war es nun, nachdem von Mecke und Timm¹⁾ die Gesamtaborption der CH-Banden von Halogenderivaten gemessen worden war, die entsprechenden Messungen auch an Alkoholen vorzunehmen. Ferner konnten die im gleichen Spektralbereich auftretenden OH-Banden nochmals genau ausgemessen und der an ihnen beobachtbare Lösungseinfluß auch an den übrigen Banden des Spektrums untersucht werden.

*) D 25.

¹⁾ R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **33**, 156, 1936; desgl. B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **98**, 363, 1935.

Experimentelles.

Die Intensitätsmessungen an den CH-Banden aliphatischer Alkohole wurden im Anschluß an die Arbeit von Mecke und Timm¹⁾ zunächst an einem 3 m-Konkavgitter gemacht. Die hierzu benutzte Anordnung war im Prinzip die gleiche wie in der zitierten Arbeit. Das Gitter wurde in Abney-Aufstellung verwendet. Die für die photographische Messung notwendigen Intensitätsmarken lieferte ein photographischer Stufenkeil²⁾, der im sagittalen Brennpunkt des Gitters aufgestellt zusammen mit dem Spektrum photographiert wird. Die Eichung des Stufenkeils erfolgte durch eine Reihe von Aufnahmen des kontinuierlichen Spektrums bei verschiedenen Spaltbreiten. Nimmt man die Durchlässigkeit des Keils an den ungeschwärzten Stellen zu 100 % an, so beträgt die Durchlässigkeit seiner fünf Stufen

1 100 %, 2 50 %, 3 35 %, 4 22 %, 5 15 %.

Im Bereich von 0,75 bis 0,95 μ zeigte der Keil neutralgraue Absorption. Die geeigneten Schichtdicken wurden durch Vorversuche zu 10 bzw. 20 cm ermittelt. Zur Aufnahme wurden Agfa-Infrarotplatten 950 verwendet. Nach Ausphotometrieren der Platten mit dem Zeißschen Registrierphotometer wurden in bekannter Weise aus den fünf Intensitätsstufen die Schwärzungskurve für jede Stelle in der Absorptionsbande ermittelt und nach Aufschieben dieser Teilschwärzungskurven zu einer gemeinsamen Schwärzungskurve der gesamte Absorptionsverlauf der Bande quantitativ bestimmt. Durch Verwendung eines Feinkornentwicklers, der sehr glatte Registrierkurven und für Intensitätsmessungen gut brauchbare Schwärzungskurven liefert, war für den Absorptionskoeffizienten eine Meßgenauigkeit von 5 % leicht zu erreichen, während der Fehler in der Gesamtabsorption der Bande $\int \epsilon d\nu$ immer noch etwa 15 % betrug, was teilweise in der weiter unten erwähnten Unsicherheit im Bestimmen der Absorptionsbanden überhaupt lag. Das Ergebnis wurde durch Auswerten von je fünf Aufnahmen pro Substanz entsprechend verbessert. Die graphische Zusammenstellung der CH-Absorption der verschiedenen Alkohole ergab jedoch nicht den zu erwartenden linearen Zusammenhang zwischen der Stärke der Gesamtabsorption der Bande und der Zahl der CH-Bindungen im Molekül [wie er neuerdings von Kempter³⁾ für die CH-Banden bei Benzolderivaten gefunden wurde], wenn sich auch ein allgemeiner Anstieg der Absorption von Methanol bis Hexanol feststellen läßt.

¹⁾ Siehe Fußnote auf voriger Seite. — ²⁾ R. Frerichs, ZS. f. Phys. 35, 523, 1926. — ³⁾ H. Kempter, ebenda 116, 1, 1940.

Es mußte daher angenommen werden, daß bei der Gittermessung nur ein Teil der gesamten CH-Absorption erfaßt worden war, da bei der hohen Dispersion des Gitters sehr breite Banden mit geringer Extinktion nur schwer zu erkennen sind und daher die Absorptionsgrenze sich schlecht festlegen läßt. Vergleichsaufnahmen mit einem Prismenspektrograph (Dispersion etwa 500 Å/mm) auf Agfa-Infrarotplatten 1050 zeigten denn auch einen komplizierten Absorptionsverlauf im Bereich der CH-Banden zugleich mit einer starken Grundabsorption.

Um die aus dieser ersten Messung sich ergebenden Unstimmigkeiten zu beseitigen, erwies es sich als notwendig, das gesamte Absorptionsspektrum der Alkohole in diesem Spektralbereich auszuphotometrieren. Aus der bekannten Tatsache^{1) 2) 3)}, daß sich die Absorptionsspektren der Alkohole beim Lösen in unpolaren Lösungsmitteln beträchtlich vereinfachen, wurden zum Vergleich auch die Lösungsspektren mit herangezogen. Der aufgenommene Spektralbereich reichte etwa von 8700 bis 11000 Å, teilweise bis 13000 Å. Die Aufnahmen wurden mit einem Steinheil-Dreiprismen-Spektrograph auf Agfa-Infrarotplatten 1050 gemacht. Der Spektrograph wurde mit der Kamera von 65 cm Brennweite verwendet. Er war mit Hilfe von Argon- und Heliumlinien aufs beste justiert und hatte bei einer Dispersion von etwa 100 Å-Einheiten pro Millimeter im fraglichen Spektralbereich ein Auflösungsvermögen von rund 8000. Als Vergleichsspektrum mußten die Linien der Osram-Quecksilberdampf Lampe Hg Q 300 verwendet werden, da diese allein ausreichend kurze Belichtungszeiten ergaben. Leider sind die Ultrarotlinien der erwähnten Lampe gleich denen im Sichtbaren teilweise stark verbreitert. Es mußten daher für besonders genaue Wellenlängenmessungen, soweit sie nicht schon mit dem Gitter ausgeführt worden waren, zur Aufnahme der Dispersionskurve die hinreichend scharfen Ultrarotlinien des Eisenbogens mit herangezogen werden. Zur Bestimmung der Wellenlänge der CH-Bande standen die Registrierkurven sowohl der Gitteraufnahmen als auch der Aufnahmen mit dem Prismenspektrographen zur Verfügung. Außerdem wurden die Prismenspektren noch in fünffacher Vergrößerung mit dem Maßstab ausgemessen, was die einzige genaue Methode war, auch die ganz schwachen Banden zu erfassen. Der Vergleich der verschiedenen Wellenlängenmessungen ergibt, daß für alle einigermaßen

¹⁾ J. J. Fox u. A. E. Martin, Proc. Royal. Soc. (A) **910**, 419, 1937; desgl. Kinsey u. Ellis, Journ. Chem. Phys. **5**, 399, 1937. — ²⁾ R. M. Badger u. S. H. Bauer, ebenda **5**, 837, 1937. — ³⁾ S. Mizushima, Y. Uehara u. Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 134, 1937; desgl. S. Mizushima, T. Kubota, Y. Morino, ebenda **14**, 15, 1939.

scharfen Banden eine Wellenlängengenauigkeit von 5 bis 6 Å-Einheiten gewährleistet ist.

Da für Messungen mit der photographischen Platte die Maximal-extinktion einen günstigsten Wert von 0,7 hat, war es teilweise notwendig, Schichtdicken bis zu 90 cm zu verwenden. An dem hierzu erforderlichen Strahlengang waren deshalb besondere Anforderungen bezüglich hoher Lichtstärke, guter Justierbarkeit und Stabilität zu stellen, zumal die Schwärzungsstufen zum Teil durch Variation der Belichtungszeit erzeugt und die zur Aufnahme der Intensitätsschwärzungskurve erforderlichen Schwarzschild-Faktoren nach dem Lambertschen Gesetz bestimmt werden mußten. Die genaue Einhaltung der vorgegebenen Lichtintensität auf den Spalt wurde mit einer Sperrschichtzelle überwacht. Die Platten wurden mit dem Zeisschen Spektrallinienphotometer punktweise ausphotometriert. Die Meßpunkte lagen, wo es notwendig war (z. B. bei den scharfen OH-Banden), so dicht, wie es dem Auflösungsvermögen des Spektrographen entsprach. Als Erfolg des sehr gleichmäßig arbeitenden Feinkornentwicklers hielten sich die Unterschiede in den ermittelten Extinktionswerten der Spektralaufnahmen auf einer Platte in den Grenzen von 2 bis 4%, diejenigen verschiedener Platten gegeneinander betrugen etwa 6%. Schließlich wurden mit einem inzwischen gebauten großen Prismenspektrometer (mit einem praktischen Auflösungsvermögen von etwa 1500 in diesem Spektralbereich) photoelektrische Kontrollmessungen gemacht, deren Werte alle innerhalb der Fehlergrenze der photographischen Messungen lagen.

Ergebnisse der Messungen.

Fig. 1 zeigt ein typisches Spektrum im nahen Ultraroten. Man unterscheidet darin leicht zwei Bandengruppen: die CH-Banden mit dem Schwerpunkt bei 9100 bis 9200 Å und die Gruppe der OH-Banden, die aufgespalten und stark verbreitert noch weit nach längeren und kürzeren Wellen hin einen konstanten Untergrund des ganzen Spektrums bilden. Die diffuse OH-Absorption wird bekanntlich als Bande der dritten OH-Oberschwingung den Assoziationskomplexen zugeordnet; die scharfe OH-Bande der Einzelmoleküle liegt bei 9600 Å zwischen den OH- und CH-Banden und ist bei den meisten Alkoholspektren nur schwach angedeutet. Zu erwähnen sind noch einige jeweils auftretende schwache Banden oberhalb $1\ \mu$, deren Zuordnung zu bestimmten Schwingungen jedoch nicht gelungen ist.

a) CH-Banden. In Fig. 2 sind die Absorptionskurven der CH-Banden von 8900 bis 9500 Å-Einheiten aufgezeichnet. Im allgemeinen überlagern sich hierin zwei Banden, eine schmalere Bande von etwa 200 cm^{-1} Halb-

wertsbreite und eine diffuse Bande, die bei den Alkoholen mit unverzweigter Kette nur schwer voneinander zu trennen sind. Bei den Alkoholen mit verzweigter Kette tritt jedoch eine deutliche Differenzierung der Banden ein.

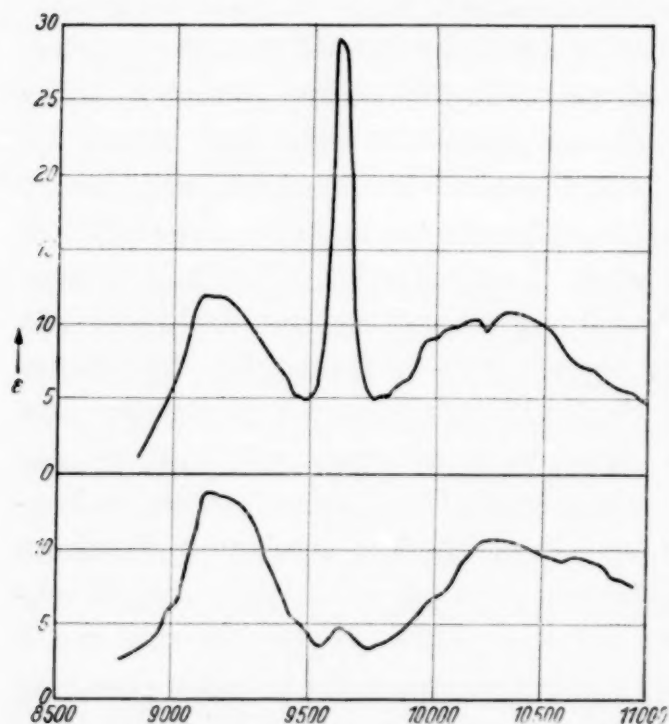


Fig. 1. Die Spektren von n-Butylalkohol verdünnt (oben), unverdünnt (unten).

Insbesondere lassen sich unter den gemessenen Banden vier Typen unterscheiden.

1. *Methanol* (ebenso *Glykol* und *Glycerin*, die nur mit dem Gitter gemessen wurden) zeigen eine sehr breite Absorption, die sich an die OH-Assoziationsbande dicht anschließt.

2. Die normalen Alkohole *Äthanol*, *Propanol*, *Butanol* und *Hexanol* zeigen eine starke und unsymmetrisch verbreiterte CH-Bande. Die wellenlängemäßige Verschiebung des Absorptionsmaximums kommt

hauptsächlich durch die verschiedene Stärke der Teilbanden zustande und scheint keiner besonderen Gesetzmäßigkeit zu unterliegen. Diese Spektren zeigen alle schwach die scharfe OH-Bande der Einzelmoleküle.

3. *Isopropanol*, *Isobutanol* und *Isoamylalkohol* zeigen eine deutliche Aufspaltung zwischen der schärferen und der diffusen Teilbande. Seinem Typ nach gehört das Spektrum des Isopropanols zwischen die Spektren der primären und tertiären Alkohole, wie es auch den sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Isopropanols als sekundärem Alkohol entspricht.

4. Die *tertiären Alkohole* besitzen über einer relativ geringen Grundabsorption eine starke Bande mit hoher Maximaextinktion und geringer Halbwertsbreite. Die diffuse Bande ist nur schwach.

Löst man nun die untersuchten Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff (s. Fig. 1), so nimmt mit zunehmender Verdünnung die Stärke der verbreiterten Teilbande ab, während die andere Teilbande etwas höhere Extinktionswerte annimmt. Diese Analogie zum Verhalten der OH-Banden rechtfertigt den Schluß, daß die Verbreiterung der CH-Bande bei den

unverdünnten Alkoholen als Folge der Assoziation anzusehen ist. Eine ähnliche Abweichung vom Beerschen Gesetz wurde bereits von Mecke und Kempter¹⁾ bei der CH-Bande von Phenol gefunden.

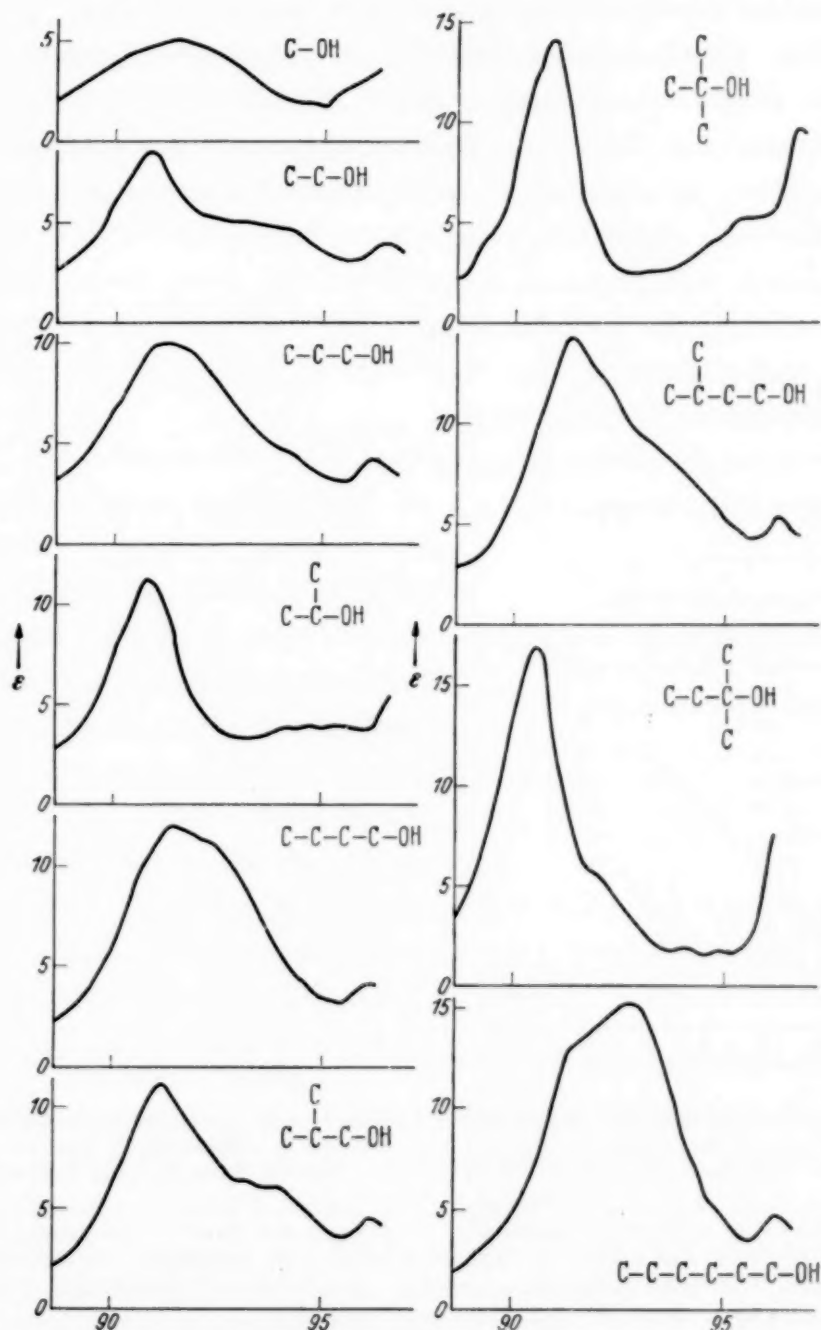


Fig. 2. Die Absorptionskurven der CH-Banden aliphatischer Alkohole bei λ 9100 Å.

Trägt man die Maximalextinktion in Abhängigkeit von der Zahl der CH-Bindungen im Molekül auf (Fig. 3), so erhält man trotz des komplizierten Absorptionsverlaufs in den CH-Banden mit guter Annäherung eine Gerade.

¹⁾ H. Kempter u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **46**, 229–241, 1940.
Zeitschrift für Physik. Bd. 116.

Nur die Werte der tertiären Alkohole zeigen eine größere Abweichung nach oben, was auch der sehr geringen Halbwertsbreite dieser CH-Bande entspricht. Diese auffallende Schärfe der Banden der tertiären Alkohole, die ebenfalls bei der CH-Bande des Benzols beobachtet wird, erklärt sich aus der hohen Symmetrie der betreffenden Moleküle. Die mehrfach vorkommenden gleichen Atomgruppen dieser Moleküle haben gleiche Schwingungsfrequenzen zur Folge, die Bandenaufspaltung der CH-Schwingung infolge Kopplung ist aber in der dritten Oberschwingung in diesem Falle nicht größer als Bruchteile einer Frequenzeinheit, d. h. praktisch nicht mehr nachweisbar. Es ist daher eine geringere Halbwertsbreite bei den hochsymmetrischen tertiären Alkoholen zu erwarten als bei den isomeren mit CH_3 - und CH_2 -Gruppen¹⁾.

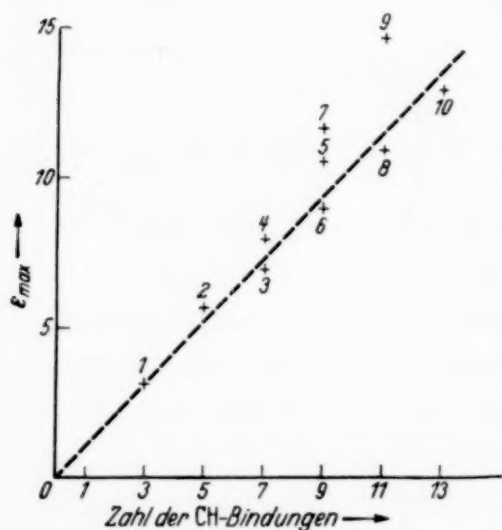


Fig. 3. Die Maximaextinktion der CH-Banden in Abhängigkeit von der Zahl der CH-Bindungen im Molekül.

1. Methyl-, 2. Äthyl-, 3. n-Propyl-, 4. Iso-Propyl-, 5. n-Butyl-, 6. Iso-Butyl-, 7. tert. Butyl-, 8. Iso-Amyl-, 9. tert. Amyl-, 10. n-Hexyl-Alkohol.

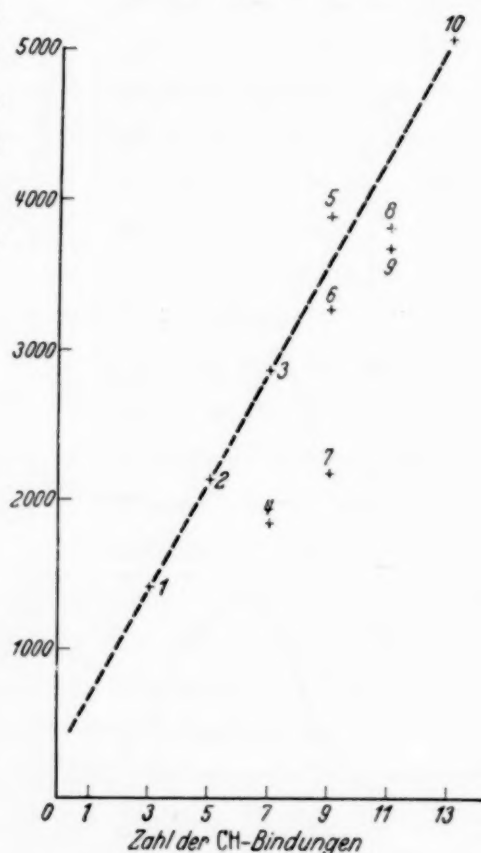


Fig. 4. Die Gesamtabsorption der CH-Banden in Abhängigkeit von der Zahl der CH-Bindungen im Molekül.

1. Methyl-, 2. Äthyl-, 3. n-Propyl-, 4. Iso-Propyl-, 5. n-Butyl-, 6. Iso-Butyl-, 7. tert. Butyl-, 8. Iso-Amyl-, 9. tert. Amyl-, 10. n-Hexyl-Alkohol.

¹⁾ Die Struktur der CH-Banden kommt eigentlich durch Überlagerung zweier Effekte zustande. Der eine, der als „konstitutioneller Einfluß“ gekennzeichnet werden kann, besteht in der Aufspaltung der Banden infolge einer Frequenzverstimung zwischen CH_3 - und CH_2 -Gruppen. Im Gegensatz zur Resonanzaufspaltung muß diese Verstimung in den Oberschwingungen zunehmen, da bei Beeinflussung einer Bindung durch Nachbaratome — in diesem Falle der Bindungen der CH_2 -Gruppe durch die benachbarte OH-Gruppe — bereits Unterschiede in den Grundniveaus entstehen. Am deutlichsten ist der

Zwischen der Gesamtabsorption der CH-Banden und der Zahl der CH-Bindungen im Molekül existiert kein eindeutiger Zusammenhang. Zu erwarten wäre auch hier, wie oben bereits ausgeführt, eine lineare Abhängigkeit. Bereits die mit Hilfe der Gittermessungen gewonnenen Absorptionswerte ließen diesen erwartenden Zusammenhang vermissen. Es zeigte sich, daß im Gitter in sämtlichen Fällen die diffuse Bande im Gebiet der CH-Absorption wenigstens zum Teil nicht mitgemessen worden war. Aber auch jetzt bei Berücksichtigung der diffusen Bande ergibt sich nicht die lineare Abhängigkeit (s. Fig. 4).

Da die verbreiterte Bande aller Wahrscheinlichkeit nach infolge der Assoziation zustande kommt, so kann der Anteil dieser Bande nicht für alle Alkohole konstant sein, sondern er wird vielmehr vom Assoziationsgrad abhängen. Da nun über den Assoziationsgrad keine gesicherten Angaben vorliegen, die scharfe OH-Bande aber in bekannter Weise von diesem

abhängt [Kempter und Mecke¹⁾], liegt es nahe, bei der Berechnung der Gesamtabsorption für eine CH-Bindung den Extinktionskoeffizient dieser OH-Bande zu berücksichtigen. Es ist deshalb in Fig. 5 als Ordinate der Ausdruck $A = \frac{1}{z} \left(A_z - \frac{x}{\epsilon_{OH}} \right)$ aufgetragen, wobei z die Zahl der CH-Bindungen im Molekül, A_z die Gesamtabsorption des betreffenden Alkohols, ϵ_{OH} die Extinktion der Bandenspitze seiner scharfen OH-Bande bedeutet.

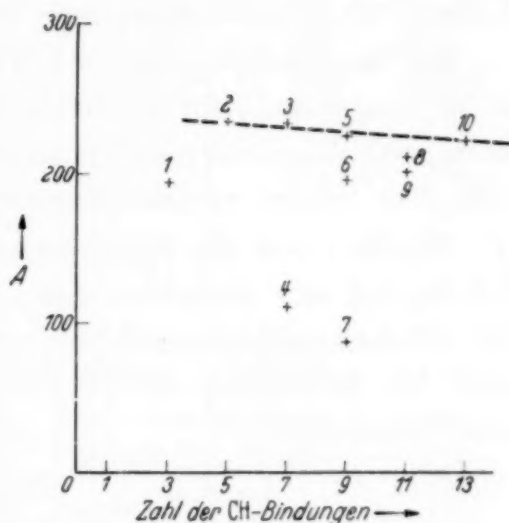


Fig. 5. Absorption pro CH-Bindung bezogen auf die Stärke der Assoziation $A = \frac{1}{z} \left(A_z - \frac{80}{\epsilon_{OH}} \right)$.

1. Methyl-, 2. Äthyl-, 3. n-Propyl-, 4. Iso-Propyl-, 5. n-Butyl-, 6. Iso-Butyl-, 7. tert. Butyl-, 8. Iso-Amyl-, 9. tert. Amyl-, 10. n-Hexyl-Alkohol.

Unterschied in der Lage der CH-Banden von tert. Butylalkohol (nur CH_3 -Gruppen) einerseits und Glykol andererseits, das nur CH_2 -Gruppen hat. Die beobachtete Frequenzerniedrigung beträgt für die CH_2 -Gruppen rund 200 cm^{-1} . Dieser Frequenzverschiebung der CH_2 -Gruppen, die bei einem Alkohol mit längerer Kette infolge der Abschirmung der Hydroxylgruppe von einer CH_2 -Gruppe zur anderen immer geringer wird, überlagert sich der Assoziationseinfluß, der zur Verbreiterung der Banden führt. Er wird ebenfalls in der Nähe der Hydroxylgruppe am stärksten sein und durch die Kette hindurch abklingen, d. h. hauptsächlich auf die am stärksten verschobene CH_2 -Bande einwirken.

¹⁾ H. Kempter u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **46**, 229–241, 1940.

x ist dabei eine für alle Substanzen gleiche Konstante. Es läßt sich dadurch erreichen, daß wenigstens die Werte für die normalen Alkohole auf eine Gerade zu liegen kommen, doch liegt der Wert für Methanol zu tief bzw. bei den unkorrigierten Werten zu hoch. Ob die geringe Neigung dieser Geraden einen Formfaktor bedeutet, abhängig von der Kettenlänge, oder anders zustande kommt, läßt sich nicht mehr entscheiden.

Die Gesamtaborption der CH-Banden der Alkohole nimmt also nicht linear zu mit der Zahl der CH-Bindungen, wie bei den Alkylhalogeniden und den Kohlenwasserstoffen, sondern ist abhängig von der Assoziation, und diese wieder von den Isomerieverhältnissen (s. unter OH-Banden).

Tabelle 1 gibt die Wellenlängen und die Aufspaltung der gemessenen CH-Banden an. Auffallend dabei ist, daß die beträchtliche Aufspaltung der Alkohole mit kürzerer Kette mit länger werdender Kette geringer wird. Die Einfachheit der CH-Bande der tertiären Alkohole wurde bereits oben besprochen.

Tabelle 1. Die CH-Banden.

	Konzentration mol/cm ³	Hauptmaximum				CH-Assoziationsbande ν cm ⁻¹	$A = \int \epsilon d\nu$ cm · Mol ⁻¹
		λ Å	ν cm ⁻¹	ϵ_{max}	verdünnt ν cm ⁻¹		
Methylalkohol .	0,025	9145	10 935	4,9	10 929	—	1410
Äthylalkohol . .	0,017	9075	11 020	8,4	11 020	10 776	2130
n-Propylalkohol	0,013	9126	10 958	9,9	10 952	—	2840
Isopropylalkohol	0,013	9081	11 012	11,2	11 019	10 640	1840
n-Butylalkohol .	0,011	9136	10 946	12,2	10 971	(10 800)	3880
Isobutylalkohol .	0,011	9113	10 973	12,3	10 971	(10 686)	3240
tert. Butylalkohol	0,011	9091	11 000	14,2	11 000	—	2170
Isoamylalkol . .	0,009	9123	10 961	14,3	10 953	10 728	3800
tert. Amylalkohol	0,009	9043	11 010	16,9	—	—	3650
n-Hexylalkohol .	0,0085	9290	10 775	15,3	—	10 776	5070
Glykol	0,026	9243	10 819	~ 5	—	—	—
Glycerin	0,014	9269	10 789	~ 6	—	—	—

b) OH-Banden. Neben den CH-Banden konnten auch die OH-Banden sehr genau ausgemessen werden, in den Spektren sowohl der gelösten als auch der reinen Alkohole. Es traten in jedem Falle die Assoziationsbande bei 9880 cm⁻¹ sowie die scharfe OH-Bande der Einzelmoleküle im Lösungsspektrum, als auch im Spektrum der unverdünnten Substanz, hier letztere jedoch meist mit nur geringem Extinktionswert auf. Die Extinktion dieser Bande im unverdünnten Zustand ist infolge ihrer Abhängigkeit vom Assoziationsgrad bei den einzelnen Alkoholen sehr unterschiedlich und nimmt mit wachsender Kettenlänge und bei Verzweigung beträchtlich zu. Die

Tabelle 2. Die Banden der zweiten OH-Oberschwingung ($\nu = 3$) von Alkoholen. (Frequenzen in cm^{-1} .)

	OH-Bande der Einzelmoleküle		Dampf nach Badger und Bauer ¹⁾	OH-Assoziationsbanden	
	rein	Lösung		rein	Lösung
Methanol	10 425	10 422	10 515 <i>P</i> 10 531 <i>Q</i> 10 550 <i>R</i>	9 728 * 9 930 10 080	9 714 * 9 911 10 083
Äthanol	10 390	10 379 10 392 <i>Q</i> (10 400) 10 411	10 472 10 497 10 514 <i>Q</i> 10 524	9 891	9 860
n-Propanol	10 395	10 368 10 405	10 461 10 512	* 9 891 10 096	
Isopropanol	10 360 10 395	10 315 10 365	10 465	* 9 900 10 050	* 9 896 * 9 965 10 100
n-Butanol	10 390	10 384 10 395 <i>Q</i> 10 407	10 457 10 510	* 9 733 10 020	* 9 690 * 9 843 (9 950) 10 085
Isobutanol	10 395	10 395	10 458 10 512	9 833 10 020	
tert. Butanol	10 327 10 336 <i>Q</i> 10 347	10 324 10 331 <i>Q</i> 10 339	10 406	* 9 891 (9 980) 10 015 (10 293) 10 510	* 9 886 10 052
Isoamylalkohol		10 374 10 400		* 9 833 10 040	
tert. Amylalkohol				* 9 860 10 060	
n-Hexanol	10 390			* 9 852 10 225	

* Stärkste Absorption.

OH-Banden der Lösungsspektren waren teilweise schon aus der Literatur²⁾ bekannt. Unter anderem waren von Badger und Bauer³⁾ Gittermessungen

¹⁾ R. M. Badger u. S. H. Bauer, Journ. Chem. Phys. **4**, 711, 1936.

— ²⁾ S. Mizushima, Y. Uehara u. Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 134, 1937; desgl. S. Mizushima, T. Kubota, Y. Morino, ebenda **14**, 15, 1939. — ³⁾ R. M. Badger u. S. H. Bauer, Journ. Chem. Phys. **6**, 711, 1934.

Tabelle 3. Zusammenstellung der beobachteten Absorptionsbanden. (Frequenzen in cm^{-1} .)

	Rein	Lösung		Rein	Lösung		Rein	Lösung		Rein	Lösung	
Methyl- alkohol	9 285	9 320	} OH _{ass} OH CH	* 9 891	8 418	CH		8 160	CH		8 160	CH
	9 465	9 443		10 096	8 731			8 258				
	9 728	9 560			8 818			8 389				
	* 9 930	* 9 911						8 425				
	10 080	10 080						8 489				
	10 946	10 425	} OH _{ass} OH CH	10 395	10 361	OH		8 726		8 814	CH	
		10 935		10 629	10 405			8 890				
		(11 062)		10 864	10 952		9 346					
				10 958	10 952							
				11 111								
Äthyl- alkohol	9 005	8 782	} OH _{ass} CH _{ass} CH	9 195	9 144	OH _{ass}		9 488	OH _{ass}		* 9 886	CH
	9 540	8 892		9 302	9 144		10 089	10 052				
	* 9 891	9 542		9 407	9 583		10 347	10 331				
	(10 600)	* 9 860		* 9 733	* 9 620		0 10 504	0 10 482				
	(10 700)				* 9 843		0 10 604	0 10 593				
	11 020	10 776	} OH _{ass} OH CH _{ass} CH	10 050	9 950	OH	11 000	11 001	CH		11 001	
	0 11 123	11 020			10 085		0 11 230	0 (11 090)				
					10 073		10 432					
					10 395							
					(10 800)							
Isopropyl- alkohol	9 217	8 421	} OH _{ass} OH CH	10 390	10 395	OH			* Maximalextraktion innerhalb einer Bandengruppe. 0 Schwach.			
	9 517	8 730		10 548	10 073							
	9 346			(10 800)	(10 800)		CH _{ass}					
	* 9 900			10 946	10 971		CH					
	10 050			10 128								
	10 348	10 315										
	10 395	10 365										
	10 526											
10 684												
11 012	11 019	CH										

* Maximalextinktion innerhalb einer Bandengruppe.
 0 Schwach.

auch an Alkoholdämpfen gemacht worden. Die hierbei gemessenen Aufspaltungen der OH-Bande konnten zu einem großen Teil in den Lösungsspektren wiedergefunden werden, wenn auch nur schwach angedeutet. Die Aufspaltung läßt sich, im Gegensatz zur Annahme von Badger und Bauer, die hierfür eine mögliche Stellungsisomerie der OH-Gruppe verantwortlich machen, auch als Rotationsstruktur deuten, da die Banden in den meisten Fällen zwei bis drei Hauptmaxima zeigen, die diese Deutung nahelegen. Den gemessenen Aufspaltungen würden, unter Berücksichtigung der von der Molekülform abhängigen Intensitätsverteilung in den Rotationszweigen¹⁾, Trägheitsmomente in der Größenordnung von 50 bis $100 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ entsprechen. Eine Schwierigkeit bei dieser Auffassung liegt jedoch darin, daß Methanol und Isopropanol die Aufspaltung nicht zeigen, was bedeuten würde, daß gerade für diese beiden Alkohole in Lösung eine freie Rotation nicht möglich wäre. Beim tert. Butylalkohol war die Feinstruktur auch im Spektrum der unverdünnten Substanz zu bemerken. Die schwache OH-Bande, die Isopropanol bei 10395 cm^{-1} zeigt, rührt von einer geringen Verunreinigung durch n-Propanol her. Die Assoziationsbanden sind bei allen Alkoholen stark verbreitert und erstrecken sich mit ihren Ausläufern über einen Bereich von rund 1000 cm^{-1} . Sie zeigen eine schwache Aufspaltung, doch bleibt das Hauptmaximum bei 9880 cm^{-1} fast durchweg erhalten. Die Assoziationsbanden sind infolge ihrer diffusen Struktur zu quantitativen Messungen nicht geeignet, während mit Hilfe der scharfen OH-Bande an aliphatischen Alkoholen Untersuchungen der Assoziation sicher ebenso gut möglich sind wie an Phenol.

Zusammenfassung. Es wurden mit verschiedenen photographischen Meßmethoden die Absorptionsspektren von 12 Alkoholen rein und in Lösung im nahen Ultraroten von 8500 bis 13000 Å aufgenommen. Insbesondere wurde die Integralabsorption der Banden der dritten CH-Oberschwingung ($v = 4$) gemessen. Die Diskussion der Meßergebnisse im einzelnen zeigte, daß die bei den meisten Alkoholen beobachtete Verbreiterung bzw. Aufspaltung der CH-Bande durch die Alkoholassoziation bedingt und von der Verdünnung der Alkohole in einem unpolaren Lösungsmittel abhängig ist. Infolge des Assoziationseinflusses ist die Gesamtabsorption der Banden der einzelnen Alkohole der Zahl der CH-Schwingungen im Molekül nicht proportional, d. h. die CH-Banden der Alkohole eignen sich infolge der Assoziation nicht zu quantitativen Messungen.

¹⁾ G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. **81**, 209, 1933.

Die zugleich aufgenommenen OH-Banden zeigten in allen Fällen das Auftreten der Assoziationsbande und der scharfen Bande der Einzelmoleküle. Die bei den scharfen OH-Banden gefundene Feinstruktur wurde mit entsprechenden Werten aus der Literatur verglichen und dabei die Möglichkeit diskutiert, die Feinstruktur als Rotationsaufspaltung zu deuten.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Mecke, für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit danken, ebenso auch der I. G. Farbenindustrie Oppau, die mir durch großzügige Überlassung von Substanzen und anderen Hilfsmitteln die Durchführung der Messungen ermöglichte.

Der weitere Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, die durch Überlassung von Apparaten die Arbeit unterstützten.

Über den Öffnungsfehler der Elektronenlinsen.

Eine Erwiderung auf eine Arbeit von W. Glaser ¹⁾.

Von **Robert Rebsch** in Berlin-Zehlendorf.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1940.)

Durch Berechnung der Elektronenbahnen in dem von W. Glaser angegebenen Magnetfeld wird gezeigt, daß diese Linse für Abbildungszwecke ungeeignet ist. Die von O. Scherzer behauptete Unmöglichkeit einer aberrationsfreien Linse wird also nicht aufgehoben.

Von W. Glaser ist kürzlich eine magnetische Elektronenlinse berechnet worden, die keinen Öffnungsfehler (sphärische Aberration) haben soll¹⁾. Diese Behauptung steht im Widerspruch mit früheren Arbeiten, so daß es gerechtfertigt erscheint, näher darauf einzugehen.

Von Scherzer ist nachgewiesen worden, daß der Öffnungsfehler der raumladungsfreien Elektronenlinsen nur einerlei Vorzeichen haben kann und stets größer als Null ist²⁾. Später wurde gezeigt, daß der Öffnungsfehler theoretisch beliebig klein gemacht werden kann³⁾. Dazu braucht man nur ein magnetisches oder elektrisches Feld herzustellen, bei dem sich die Feldstärke in der Nähe des Objekts auf einer sehr kleinen Strecke sehr stark ändert. Es müßte etwa die Strecke $l = \left(\frac{H}{H'}\right)_{m \ x}$ bzw. $l = \left(\frac{E}{E'}\right)_{max}$ sehr klein sein. (H, E magnetische bzw. elektrische Feldstärke.) Da aber die Größe l durch die Feinheit der Mechanikerarbeit vorgegeben ist, besteht eine praktische untere Grenze für den Öffnungsfehler. Durch Untersuchung einiger magnetischer und elektrischer Felder, die sich dem Feld mit verschwindendem Öffnungsfehler nähern, konnte plausibel gemacht werden, daß die so festgelegte untere Grenze ϱ größenordnungsmäßig gegeben ist durch:

$$\varrho = \frac{1}{4} l V \delta^3$$

(V = Vergrößerungsverhältnis, δ = Objektivapertur). Da sich weiter ergab, daß l annähernd gleich der Brennweite f ist, folgte die bequemere Abschätzung

$$\varrho = \frac{1}{4} f V \delta^3.$$

Die Objektive der heutigen Elektronenmikroskope haben einen Öffnungsfehler, der um mehr als eine Zehnerpotenz über diesem Wert liegt⁴⁾.

¹⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. **116**, 19, 1940. Im folgenden mit G zitiert. Gleichungen und Abbildungen werden mit einem vorgesetzten G zitiert. —

²⁾ O. Scherzer, ebenda **101**, 593, 1936. — ³⁾ R. Rebsch, Ann. d. Phys. [5] **31**, 551, 1938. — ⁴⁾ M. v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie. Berlin 1940. S. 45, Abb. 35.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß das von Glaser berechnete Feld, das zu dem den Öffnungsfehler darstellenden mathematischen Ausdruck keinen Beitrag liefert, zu Abbildungszwecken ungeeignet ist. Dazu berechnen wir die Bahn der Elektronen, die von der Mitte der Gegenstandsebene ausgehen. Es wird sich zeigen, daß diese Elektronen nicht wieder in einem Punkte vereinigt werden, sondern das Feld fast geradlinig durchlaufen.

Zu diesem Zwecke suchen wir eine Lösung r_α der Differentialgleichung der Elektronenbahn

$$r'' + \frac{e\mu_0^2 H^2}{8mU} r = 0, \quad (1)$$

die in der Gegenstandsebene $z = 0$ die Bedingungen $r_\alpha = 0$ und $r'_\alpha = 1$ erfüllt. In (1) ist r der jeweilige Abstand des Elektrons von der optischen Achse (z -Achse). $\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Volt sec}}{\text{Amp cm}}$ ist die Permeabilität des Vakuums. Die spezifische Elektronenladung e/m , die magnetische Feldstärke H und die Spannung U werden in Einheiten des praktischen Maßsystems gemessen. Die wahren Bahnen der verschiedenen von der Objektmitte ausgehenden Elektronen werden dann durch $r = \delta \cdot r_\alpha$ dargestellt, wobei δ der — kleine — Winkel zwischen Anfangsbahntangente und optischer Achse ist. Soll das Feld abbildende Eigenschaften haben, so muß r'_α vom Wert 1 bei $z = 0$ für größere z mindestens bis 0 abnehmen. In diesem Falle wird der Gegenstand in eine unendlich ferne Bildebene mit der Vergrößerung unendlich abgebildet. Für endliche Vergrößerungen muß r'_α sogar negativ werden, damit sich die verschiedenen von einem Punkt ausgehenden Strahlen wieder auf der Achse — im Bildpunkte — schneiden können.

Zwischen z und H besteht nach Glaser folgender Zusammenhang [G (9) sinngemäß umgeschrieben].

$$z = \frac{\sqrt{mU}}{\mu_0 H_0} \alpha_0 \sqrt{3} \int_{\alpha}^{\alpha_0} \frac{d\alpha}{\alpha^2 \sqrt{\alpha^6 - 1}}; \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0 \frac{H}{H_0}; \quad \alpha_0 = \sqrt[6]{\frac{3mU}{2e\mu_0^2 H_0^2} \left(\frac{H_0'}{H_0}\right)^2 + 1}; \quad 1 \leq \alpha \leq \alpha_0.$$

Wir führen eine neue Veränderliche ein durch die Beziehung:

$$t = -\sqrt{\alpha^6 - 1}. \quad (3)$$

Wir betrachten zunächst das in Fig. 1 durch das Kurvenstück AB dargestellte Magnetfeld. Die Veränderliche t kann dann alle Werte zwischen $-\infty$ und 0 annehmen. Am Anfang des uns interessierenden Bereiches hat t den Wert $t_0 = -\sqrt{\alpha_0^6 - 1}$. Wächst t von t_0 bis 0 , so nimmt H von seinem Anfangswert H_0 bis zu seinem Endwert H_0/α_0 ab, während z von 0 bis zu seinem Größtwert $z_1 = \sqrt{\frac{mU}{2e}} \alpha_0 \frac{1}{\mu_0 H_0} G(\alpha_0)$ zunimmt. Dabei ist $G(\alpha)$ die auf S. 22 der Glaserschen Arbeit dargestellte Funktion. Mit Hilfe der sich dann ergebenden Beziehungen

$$H = H_0 \left(\frac{1+t^2}{1+t_0^2} \right)^{1/6}$$

und

$$dz = \frac{\sqrt{\frac{mU}{2e}} (1+t_0^2)^{1/6}}{\sqrt{3} \mu_0 H_0 (1+t^2)^{7/6}} dt$$

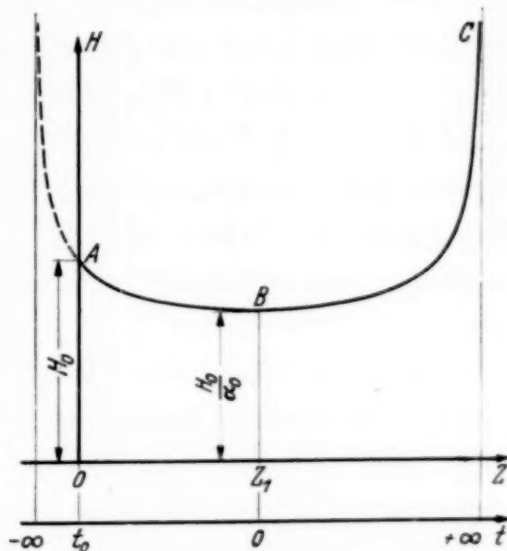


Fig. 1. Verlauf der magnetischen Feldstärke nach W. Glaser.

führten wir t als neue unabhängige Veränderliche in die Gleichung (1) ein und erhalten die Differentialgleichung:

$$\ddot{r} + \frac{7}{3} \frac{t}{1+t^2} \dot{r} + \frac{1}{48} \frac{r}{(1+t^2)^2} = 0. \quad (4)$$

Im folgenden werden Differentiationen nach t durch Punkte angedeutet, während Differentiationen nach z weiter durch Striche bezeichnet werden.

Die zwei linear unabhängigen Lösungen r_1 und r_2 von (4) lassen sich durch hypergeometrische Funktionen folgendermaßen darstellen:

$$r_1 = (1+t^2)^m F\left(\alpha, \beta, \gamma, \frac{1-it}{2}\right); \quad r_2 = (1+t^2)^m F\left(\alpha, \beta, \gamma, \frac{1+it}{2}\right);$$

$$m = -\frac{2 \pm \sqrt{7}}{24}; \quad \alpha = 2m + \frac{4}{3}; \quad \beta = 2m; \quad \gamma = 2m + \frac{7}{6}; \quad i = \sqrt{-1}.$$

Die erwähnte Lösung r_a setzt sich aus r_1 und r_2 wie folgt zusammen:

$$r_a = \frac{r_1(t) r_2(t_0) - r_1(t_0) r_2(t)}{\left(\frac{dt}{dz}\right)_0 [r_1(t_0) r_2(t_0) - r_1(t_0) \dot{r}_2(t_0)]}. \quad (5)$$

Mit Hilfe der Differentialgleichung (4) und der asymptotischen Entwicklung der hypergeometrischen Funktion läßt sich die eckige Klammer im Nenner von (5) in die folgende Form bringen:

$$\dot{r}_1 r_2 - r_1 \dot{r}_2 = \frac{2^\alpha + 2^m \Gamma^2(\gamma)}{i \Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)} (1+t_0^2)^{-7/6}.$$

Wir erhalten den kleinsten Wert von r'_a am Ende des Feldes (Punkt B in Fig. 1) und wenn wir außerdem den Gegenstand in die Nähe der Unendlichkeitsstelle von H bringen, also den Grenzübergang $t_0 \rightarrow -\infty$ durchführen. Dabei wollen wir davon absehen, daß sich ein Feld mit unendlich großer Feldstärke nicht herstellen läßt. Es soll uns ja nur auf eine Abschätzung der brechenden Kraft des Feldes ankommen. Es ergibt sich:

$$(r'_a)_{t_0 \rightarrow -\infty} = \frac{\Gamma(\beta) \Gamma(4/3)}{\Gamma(\gamma) \Gamma(7/6)} \frac{\cos m\pi}{2^\alpha} \frac{\alpha\beta}{\gamma} F(\alpha+1, \beta+1, \gamma+1, 1/2) = 0,98.$$

Der Richtungstangens der Bahntangente hat somit seinen Wert nach Durchlaufen des Feldes nur um 2 % des Anfangswertes geändert. Eine Sammlung der von einem Punkte ausgehenden Elektronen findet also nicht statt.

Wir wollen aber noch einen günstigeren Fall untersuchen, der von Glaser nicht erwähnt worden ist. Wir setzen nämlich das bisher betrachtete Feld an seinem Ende spiegelbildlich fort, wie in Fig. 1 durch die Kurve ABC dargestellt sei. Dieses Feld hat eine größere brechende Wirkung als das in G Fig. 3 gezeichnete Feld, da hier das zweite Maximum von H in einem Gebiet liegt, indem r größer, also auch gemäß Gleichung (1) r'' größer ist. Außerdem geschieht die Fortsetzung bei B in Fig. 1 ohne Sprung in H oder seinen Ableitungen. Die Hilfsveränderliche t läuft jetzt zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Der günstigste, d. h. kleinste Wert von r'_a ergibt sich in diesem Falle durch den Grenzübergang $t_0 \rightarrow -\infty, t \rightarrow +\infty$, also für Strahlen, die das ganze Feld durchlaufen:

$$(r'_a)_{t_0 \rightarrow -\infty, t \rightarrow +\infty} = 2 \frac{\sin(-\frac{\pi}{6})}{\sin(\frac{4}{3}\pi)} \sin(2m + \frac{2}{3})\pi = 0,89.$$

Der Wert $t_0 = -\infty$ ist praktisch auch nicht annähernd zu erreichen, so daß die erzielbare brechende Kraft viel geringer ist. Mit den Werten:

$H_0 = 10^4$ Amp/cm, $H'_0 \approx \frac{H_0}{f} = 10^5$ Amp/cm², $U = 10^5$ Volt
erhält man:

$$|t_0| = \frac{H'_0}{\mu_0 H_0^2} \sqrt{\frac{3mU}{2e}} = 0,73.$$

Unsere beiden obigen Abschätzungen für die Änderung von r'_a sind also bestimmt zu günstig.

Das von Glaser angegebene Magnetfeld reicht in keinem Falle zur Bündelung der Elektronen aus. Man muß vielmehr zur Abbildung noch eine weitere Linse ausreichender Brechkraft dazuschalten. Dadurch entsteht

aber wieder ein endlicher Öffnungsfehler, so daß die früher festgestellte Unvermeidbarkeit des Öffnungsfehlers durch die von Glaser berechnete Linse keineswegs umgestoßen wird. Um einen möglichst kleinen Fehler zu erreichen, muß man vielmehr die früher angegebenen Bedingungen, nämlich möglichst starken Feldabfall am Objekt, verwirklichen.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß das durch G (9) bzw. (2) wiedergegebene Magnetfeld nicht das einzige ist, das das Integral G (49) zu Null macht. Vielmehr kann man nach partiellen Integrationen unter Benutzung von (1) durch Nullsetzen des Integranden andere Felder errechnen, die keinen Beitrag zum Öffnungsfehler liefern. Es erübrigt sich hierauf näher einzugehen, da an der Unvermeidbarkeit des Öffnungsfehlers eigentlich nicht mehr zu zweifeln ist.

Über den Öffnungsfehler der Elektronenlinsen.

Bemerkungen zu vorstehender Erwiderung.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 26. Oktober 1940.)

Zu den vorstehenden Ausführungen von Rebsch möchte ich folgendes bemerken:

1. Daß der Öffnungsfehler (Ö.F.) einer raumladungsfreien Elektronenlinse stets positiv ist, folgt unmittelbar aus meiner allgemeinen Formel für den Ö.F. des elektromagnetischen Feldes durch passende partielle Integrationen, wie Scherzer gezeigt hat. An diesem rein mathematischen Sachverhalt ist daher nicht zu zweifeln und damit steht meine Arbeit auch nicht im Widerspruch.

2. Die obige Aussage ist von Scherzer und Rebsch als „Satz von der Unmöglichkeit einer aberrationsfreien Elektronenlinse“ ausgesprochen worden. Nun kann man sich aber überlegen, daß es möglich sein muß, durch entsprechende Wahl des abbildenden Feldes den Ö.F. beliebig klein zu machen. Rebsch selbst stellt in der oben zitierten Arbeit eine Überlegung an, die zu diesem Ergebnis führt. Kann aber eine Größe beliebig klein gemacht werden, so kann man sie auch so klein werden lassen, daß sie sich nicht mehr störend bemerkbar macht, also praktisch verschwindet. Das aber ist in der praktischen Elektronenoptik die für den Ö.F. allein entscheidende Tatsache. Aus meiner Arbeit geht klar hervor, daß nur dieser Sinn mit dem Begriff der Öffnungsfehler-Freiheit verbunden wird.

3. Ausdrücklich soll darauf hingewiesen werden, daß die Tatsache eines stets positiven Ö.F. in der Elektronenoptik keineswegs gleichbedeutend mit seiner praktischen Unvermeidbarkeit ist. Es ist hier anders als in der Lichtoptik. In dieser wird nämlich die Korrektur des Ö.F. durch Kombination einer Linse mit positivem Ö.F. (überkorrigierte Linse) mit einer solchen von negativem Ö.F. (unterkorrigierte Linse) erzielt. Gäbe es keine unterkorrigierten sphärischen Linsen, so wäre diese Korrektur des Ö.F. in der Lichtoptik praktisch unmöglich. Auf die Elektronenoptik kann jedoch diese Schlußweise nicht unmittelbar übertragen werden.

4. Nun hat aber Rebsch a. a. O. über 1. hinausgehend zu zeigen versucht, daß für *alle* Felder der Radius ϱ des Zerstreuungsscheibchens stets größer oder gleich $\frac{1}{4} f V \delta^3$ sein muß. Diese *praktische* untere Schranke soll durch die begrenzte „Feinheit der Mechanikerarbeit“ bedingt sein.

Nun ist schon aus grundsätzlichen Erwägungen klar, daß man für eine *praktische* untere Grenze des Ö.F. infolge technischer Unzulänglichkeiten niemals a priori eine allgemein gültige Abschätzung geben kann, da eben die „Feinheit der Mechanikerarbeit“ niemals einen mathematisch faßbaren Parameter darstellt.

Weiters werden für die obige „Abschätzung“ fünf spezielle Magnetfelder herangezogen, die überhaupt nichts mit dem Feld geringsten Ö.F. zu tun haben, sondern — wie Rebsch selbst auf S. 554 sagt — lediglich nach dem Gesichtspunkt der leichten Integrierbarkeit ausgesucht worden sind. Sie werden in den vorstehenden Ausführungen als Felder bezeichnet, „die sich dem Feld mit verschwindendem Ö.F. nähern“. Man kann jedoch Felder angeben und sogar mit einem Verlauf, wie er für die in Übermikroskop-Objektiven experimentell ausgemessenen typisch ist, für welche obige Abschätzung nicht zutrifft, sondern das Zerstreuungsscheibchen merklich kleiner ist als $\frac{1}{4} f V \delta^3$. In einer späteren Arbeit, die sich mit der *numerischen* Berechnung der Bildfehler befaßt, werde ich hierauf zurückkommen.

5. Daß das von mir berechnete Feld verschwindender sphärischer Aberration, so wie es die Rechnung unmittelbar ergibt, nicht direkt für eine optische Abbildung verwendet werden kann, geht schon daraus hervor, daß es an einer Stelle unendlich wird. Hier muß man also, wie in der Arbeit ausgeführt worden ist, auf jeden Fall den idealen Feldverlauf abändern, um ein physikalisch realisierbares Feld zu erhalten. Die Abänderung muß nur so vorgenommen werden, daß damit die bereits erzielte Korrektur praktisch nicht wieder verloren geht. Wie das zu geschehen hat, ist in der Arbeit ausgeführt. Diese zulässige Feldabänderung am Dingort muß insbesondere auch die entsprechende Vergrößerung der Brechkraft bewirken. Worauf es mir in meiner Arbeit ankommt, ist zu zeigen, wie der Feldverlauf hinter dem Objekt zu gestalten ist, damit der Ö.F. möglichst klein wird. Aus der Rechnung ergibt sich weiterhin, daß auf jeden Fall die Feldkurve ihre gewölbte Seite stets der optischen Achse zukehren muß.

6. Zum Schlußabsatz obiger Erwiderung möchte ich bemerken, daß mir für die praktische Elektronenoptik auch dann noch die Berechnung der Felder geringsten Ö.F. wichtig erscheint, selbst wenn man an der „Unvermeidbarkeit des Ö.F.“ im dargelegten Sinne nicht zweifelt. Aus diesem Grunde würde ich es für durchaus erwünscht halten, wenn Rebsch die anderen von ihm erwähnten Magnetfelder angäbe, welche das Integral für den Ö.F. zum Verschwinden bringen.

Über das Auftreten von Schwärzungslinien bei der elektronenmikroskopischen Abbildung kristalliner Lamellen.

Von Manfred von Ardenne.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1940.)

Bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von kristallinen Lamellen ist das Auftreten charakteristischer Schwärzungslinien (siehe Figur) festgestellt worden. Aus mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß diese Linien nicht durch eine entsprechende Massenverteilung im Objekt erklärt werden können.

Auf elektronenmikroskopischen Bildern von Substanzen mit besonders gut ausgeprägtem lamellaren Charakter wurde das Auftreten von Schwärzungslinien gefunden, die nicht direkt mit der Massendickenstruktur der Lamellen zusammenhängen können. Fig. 1 zeigt solche Schwärzungslinien

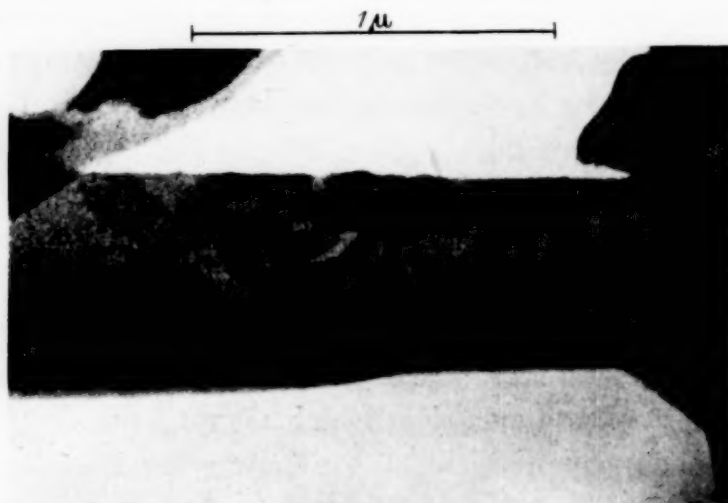


Fig. 1. Nicht mit der Massendickenstruktur eindeutig zusammenhängende Schwärzungslinien bei der elektronenmikroskopischen Abbildung einer kristallinen Lamelle.

bei einer flach über der Objektträgerfolie liegenden Lamelle. Die Lamellenstruktur und die erwähnte Lage der Lamelle wurde durch eine stereoskopische Elektronenaufnahme des gleichen Objektausschnittes erkannt. Daß die Schwärzungslinien nicht allein in einer eigenartigen Massendickenstruktur der Lamelle begründet liegen können, folgt aus einer weiteren Beobachtung, nach der die *Schwärzungslinien* einen *anderen Verlauf*¹⁾ zeigten, als der gleiche Objektausschnitt mit einer anderen Neigung gegen die Objektebene

¹⁾ Hierbei nahmen die Linien von etwa den gleichen Zentren am oberen Lamellenrande ihren Ausgang.

(Winkelunterschied beispielsweise 70°) aufgenommen wurde. Dieser experimentelle Befund ist insbesondere deswegen wichtig, weil aus ihm hervorgeht, daß bei der elektronenmikroskopischen Abbildung kristalliner Lamellen (vor allem bei Lamellen mit der hier vorliegenden Massendickengrößenordnung $5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{cm}^3$) die Schwärzung nicht allein von der Massenverteilung im Objekt abhängt.

Der mitgeteilte Befund schließt sich an frühere Feststellungen bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von gut ausgebildeten Einkristallen an. So ist auf früher veröffentlichten Bildern von Magnesiumoxydrauch-Kristallen¹⁾ bei verschiedenen Exemplaren von kubischem Charakter (Seitenlänge 50 bis 100 $\text{m}\mu$) zu sehen, daß trotz gleicher Größe einzelne Kristalle schwarz und andere nur wenig verschieden orientierte Kristalle durchscheinend abgebildet werden. Diese merkwürdigen Aufhellungen sind zum Teil in der zugeordneten Dunkelfeldaufnahme isoliert sichtbar. — Streifenartige Zeichnungen, die mit Änderung der Bestrahlungsverhältnisse wandern, sind bei der Abbildung von Goldchloridkristallen auch schon durch G. A. Kausche²⁾ beobachtet worden. Die Kristalle lagen jedoch zusammen mit einem dichten Netzwerk von Tabakmosaik-virusprotein auf der Objektträgerfolie, so daß eine isolierte Sichtbarmachung der hier beschriebenen Erscheinung noch nicht gegeben war. — Eine weitere, die Schwärzungsverhältnisse bei Kristallaufnahmen betreffende Untersuchung³⁾ stellt überraschend fest, daß schon Änderungen des Strahleneinfallwinkels um etwa den Wert 10^{-3} (zugleich etwa der Aperturwert des Objektivs) genügen, um ursprünglich völlig schwarz abgebildete Chromrauch-Einkristallplättchen durchscheinend wiederzugeben und umgekehrt.

Bei den oben abgebildeten Schwärzungslinien an ausgedehnten kristallinen Lamellen handelt es sich offenbar um eine Auswirkung des gleichen hochempfindlichen Effektes. — Die bisher experimentell festgestellten Tatsachen reichen noch nicht aus, um zu entscheiden, welche Struktur hier mit so ausgezeichnetem Kontrast zur Abbildung kommt. Möglicherweise handelt es sich um das Sichtbarwerden äußerst schwacher, im Stereobild nicht mehr wahrnehmbare Wellungen der wahrscheinlich mono-

¹⁾ M. v. Ardenne, Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskop-Anlage. Naturwissensch. **28**, Heft 8, S. 113, 1940, Fig. 13 und 15, sowie „Elektronen-Übermikroskopie“, Verlag J. Springer, 1940, Abb. 284 und 286. —

²⁾ G. A. Kausche, Über den Mechanismus der Goldsolreaktion beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus. Biol. Zentralbl. **60**, Heft 3/4, S. 1, 1940; Abb. 7 und 10. — ³⁾ B. v. Borries u. E. Ruska, Der Einfluß von Elektroneninterferenzen auf die Abbildung von Kristallen im Übermikroskop. Naturwissensch. **28**, Heft 23, S. 366, 1940.

kristallinen (Befund aus weiteren Elektronenbildern) Lamellen, oder aber um die Auswirkung starker mechanischer Beanspruchungen (nach Art der Spannungsoptik!) durch das Gewicht von an den beiden Lamellenenden befindlichen größeren Substanzstücken. Letztere wurden in einem *Großgesichtsfeld-Stereobild* als Partikel mit mehreren μ^3 Rauminhalt festgestellt.

Bei der Kleinheit der gewählten, reellen Objektivaperturen und bei der Kleinheit der den Effekt verursachenden Richtungsänderungen kann der Effekt selbst ebenso wie in den zitierten früheren Fällen nicht erklärt werden durch die von Kirchner¹⁾ bei Elektronenbeugungsversuchen gefundene Tatsache, daß die Hauptstrahlintensität in starkem Maße von der Orientierung des durchstrahlten Kristalles abhängt, weil die mittlere Periode bei der Kirchnerschen Beobachtung für die in Frage kommenden Elektronengeschwindigkeiten bei etwa 8° lag. Auch die für große Objektivaperturen (Objektivapertur größer als der Winkelabstand des innersten Interferenzpunktes oder -ringes) von Boersch²⁾ diskutierte und nachgewiesene Mehrdeutigkeit der Schwärzungsstruktur bei kristallinen Objekten kann hier nicht zur Erklärung hinzugezogen werden, weil die benutzten Objektivaperturen mindestens eine Größenordnung unter dem genannten Winkelwert bleiben. Eine weitergehende Überlegung ergab, daß auch der Kossel-Möllenstedt-Effekt keine befriedigende Erklärung zu geben scheint. Offenbar handelt es sich hier um einen noch unbekannten Effekt, der erst durch das gegen Richtungsänderungen hochempfindliche Elektronen-Übermikroskop so deutlich in Erscheinung tritt.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* hat die vorliegende Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln zum Bau und Betrieb des benutzten *Universal-Elektronenmikroskops* wirksam gefördert. Herrn T. Schoon (Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie) dankt der Verfasser für Hinweise bei den Versuchen zur Deutung des Effektes.

¹⁾ F. Kirchner, Ann. d. Phys. V, Bd. 13, S. 38, 1932. — ²⁾ H. Boersch, Über das primäre und sekundäre Bild im Elektronenmikroskop I. Ann. d. Phys. V, Bd. 26, Heft 7, S. 631, 1936.

Autorenregister.

- Ardenne, Manfred von. Über das Auftreten von Schwärzungslinien bei elektronenmikroskopischer Abbildung kristalliner Lamellen. S. 736.
- Bartholomeyczky, W. Townsendsche Zündbedingung und Aufbauzeit einer Entladung. S. 235.
- Bezler, R. Zeeman-Effekte des Ar II-Spektrums bei 55000 Gauß. S. 480.
- Bittel, Heinz. Bemerkung zu der Veröffentlichung von Salvador Velayos: „Der Einfluß elastischer Druckbelastung auf das Suszeptibilitätsmaximum von Nickel. Die Eigenspannungen.“ S. 349.
- Boersch, H. Beugungsversuche mit sehr feinen Elektronenstrahlen. S. 469.
- Borries, B. v. Sublichtmikroskopische Auflösungen bei der Abbildung von Oberflächen im Übermikroskop. S. 370.
- und Ruska, E. Der Einfluß der Strahlspannung auf das übermikroskopische Bild. S. 249.
- Budó, A. und Kovács, J. Intensitätsverteilung in den Quartett-Dublett-Banden. I. S. 693.
- Cario, G. und Stille, U. Bestimmung und Deutung der Schichtgrenzen der Natrium-Fluoreszenzstrahlung im Dämmerungsleuchten. S. 122.
- Costa, H. Über die Nachlieferungselektronen durch Photoeffekt in einer unselbständigen Gasentladung in Luft. S. 508.
- Dehlinger, U. und Kochendörfer, A. Eigenbewegungen in Kristallgittern. S. 576.
- Euler, H. Über die Beobachtung von Luftschauern und Kernzertrümmungen der kosmischen Strahlung in der Ionisationskammer. S. 73.
- Fauldrath, L. Verwendung einer rotierenden Scheibe zum Ladungstransport in elektrostatischen Hochspannungsgeneratoren. S. 701.
- Finkelburg, W. Anodenfall, Anodenabbau und Theorie des Hochstromkohlebogens. (Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. IV.) S. 214.
- Fucks, W. und Kettel, F. Zündung in Wasserstoff. S. 657.
- Gabler, Fritz. Neue Untersuchungen über magnetische Drehung in doppelbrechenden Medien. S. 271.
- Magnetische Doppelbrechung an Alkalimetalldämpfen. S. 495.
- und Sokob, P. Der Einfluß der Reflexion auf die Wirkung doppelbrechender Platten. S. 47.
- Gerö, L. Zur Vervollständigung des Termschemas von Bleihydrid. S. 379.
- und Schmid, R. Über die Deutung der Störungen in Stickstoffbanden. S. 246.
- — Rotationsanalyse der IV. positiven Banden des N_2 -Moleküls. (Zugleich Meßergebnisse der Dissertation von Edith Jegesi enthaltend.) S. 598.
- Glaser, Walter. Über ein von sphärischer Aberration freies Magnetfeld. S. 19.
- Die Farbabweichung bei Elektronenlinsen. S. 56.
- Über den Öffnungsfehler der Elektronenlinsen. Bemerkungen zur Erwiderung von R. Rebsch. S. 734.

- Görlich, P. Messungen an zusammengesetzten Photokathoden. II. S. 704.
- Gombás, Paul. Zur Berechnung der Eigenfunktion und Energie des Grundzustandes der Valenzelektronen in Erdalkaliatomen. S. 184.
- Haefler, R. Experimentelle Untersuchungen zur Prüfung der wellenmechanischen Theorie der Feldelektronenemission. S. 604.
- Heise, F. Erregungs- und Transportvorgänge an einer selbsterregenden van de Graaff-Maschine. S. 317.
- Helbig, E. Über die Druckabhängigkeit der Kolonnenionisation durch α -Strahlen. S. 444.
- Hönl, H. und Papapetrou, A. Über die innere Bewegung des Elektrons. III. S. 153.
- Holleck, Ludwig. Statistik der Isotopenverteilung in kondensierten Partikeln. Diskussion der Voraussetzungen für eine Isotopentrennung auf Grund von Dichteschwankungen kondensierter Teilchen. S. 624.
- Hopf, H. Wasserdampfabsorptionslinien im Spektralgebiet von 0,15 bis 0,5 mm Wellenlänge. S. 310.
- Ieviš, A. und Straumanis, M. Die Gitterkonstanten des Kalkspats, bestimmt nach der Drehkristallmethode. S. 194.
- Kempton, Hans. Quantitative Absorptionsmessungen an Benzol und Benzolderivaten im nahen Ultraroten. S. 1.
- Kettel, F. s. Fucks, W.
- Kirchhoff, W. Messung von Abklingzeiten bei der Fluoreszenz. S. 115.
- Kluge, W. und Steyskal, H. Beiträge zur Elektronik an natürlichen Spaltflächen von Metalleinkristallen. I. Bildung von Zinkeinkristallspaltflächen im Hochvakuum und einführende lichtelektrische Messungen. S. 415.
- Knoll, M. Zum Verhalten von Leuchtstoffen bei intermittierender Elektronenbestrahlung. S. 385.
- Koch, Karl Michael. Versuch einer elektronenphysikalischen Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes. S. 586.
- Kochendörfer, A. s. Dehlinger, U.
- Kovács, J. s. Budó, A.
- Leisegang, S. Nebelkammer-Untersuchungen über die harte Sekundärstrahlung der kosmischen Strahlung. S. 515.
- Lochte-Holtgreven, W. u. Maecker, H. Über eine neue Entladungsform des stabilisierten Lichtbogens. S. 267.
- Lohr, E. Ein thermodynamischer Weg zum Planckschen Strahlungsgesetz. S. 454.
- Maecker, H. Das kontinuierliche Spektrum des Kohlelichtbogens. II. S. 257.
- s. Lochte-Holtgreven, W.
- Müller, H. O. s. Ruska, E.
- Neugebauer, Th. Über den vom Elektronenspin herrührenden Paramagnetismus der Moleküle. S. 428.
- Oka, S. Zur Theorie der akustischen Doppelbrechung von kolloidalen Lösungen. S. 632.
- Papapetrou, A. Gravitationswirkungen zwischen Pol-Dipol-Teilchen. S. 298.
- s. Hönl, H.
- Podszus, E. Siedepunkt der Kohle und Hochstrombogen. S. 352.
- Rau, Walter. Die solare Halbtagesperiode der kosmischen Ultrastrahlung am Äquator. S. 105.
- Rauch, Walter. Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkali-oxyde. S. 652.
- Rebsch, Robert. Über den Öffnungsfehler der Elektronenlinsen. Eine Erwiderung auf eine Arbeit von W. Glaser. S. 729.
- Reddemann, H. Zur Kernisomerie des Strontiums. S. 137.
- Roßbach, P. und Seeliger, R. Bemerkung über die sogenannte minimale Brennspannung. S. 68.
- Ruska, E. und Müller, H. O. Über Fortschritte bei der Abbildung elektronenbestrahlter Oberflächen. S. 366.
- s. Borries, B. v.
- Schmid, R. s. Gerö, L.

- Schwiecker, Werner. Über die ultraviolette Strahlung einer unselbständigen Gasentladung. S. 562.
- Seeliger, R. Zur Deutung des Steenbeckschen Minimumprinzips. S. 207.
— s. Roßbach, P.
- Seidl, F. Elektrische Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika und ihre Änderung durch Ultraschall. S. 359.
- Smekal, Adolf. Über mechanische und optische „Erregung“ von Farbzentren. S. 525.
- Sohm, Monica. Über die Absorption von flüssigem H_2O und D_2O im ultraroten Spektralgebiet zwischen $5\ \mu$ und $27\ \mu$. S. 34.
- Sokob, P. s. Gabler, F.
- Steyskal, H. s. Kluge, W.
- Stille, U. Über die Ionisationsspannung des Stickstoffmoleküls. S. 144.
- Stille, U. s. Cario, G.
- Straumanis, M. s. Ieviņš, A.
- Stuhlinger, E. Die Auslösung einzelner Sekundärelektronen durch Mesotronen und Elektronen. S. 281.
- Velayos, Salvador. Der Einfluß elastischer Druckbelastung auf das Suszeptibilitätsmaximum von Nickel. Die Eigenspannungen. S. 340.
- Wendt, Georg. Chromatische Abweichung elektronenoptischer Abbildungssysteme. S. 436.
- Wittke, Heinz. Interferometrische Untersuchungen an kondensierten Hohlkathodenentladungen. S. 547.
- Ziegler, R. Quantitative photographische Absorptionsmessungen an den CH-Banden aliphatischer Alkohole bei $2\ 9100\ \text{\AA}$. S. 716.
-